

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA I INFORMATIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

Denny Shaikh

Diplomski rad

Električni automobili

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2018.

Sažetak

Električni automobili se prvi puta pojavljuju u prvoj polovici 19. stoljeća, a do kraja tog stoljeća i početkom idućeg su bili dominantni u odnosu na vozila na parni pogon te ona s motorom s unutarnjim izgaranjem. Najveći problem ranih električnih vozila bio je manji domet u odnosu na ostale vrste automobila, a to je posljedica baterije automobila. Isti problem postoji i kod današnjih električnih automobila, zbog čega su i dalje oni s motorom s unutarnjim izgaranjem najzastupljeniji. Ipak, zbog povećane brige za okoliš, potiče se razvoj vozila koja ne ispuštaju stakleničke plinove te se proizvođačima nameću zahtjevi o dozvoljenoj količini ispuštanja CO_2 u atmosferu. Posljedica tih zahtjeva je sve veći broj potpuno električnih te hibridnih električnih automobila pa tako svaki veći proizvođač automobila danas nudi niz modela koji koriste tu tehnologiju. Da takva vozila zamjene trenutno konvencionalna vozila koja koriste fosilna goriva, potreban je daljnji napredak po pitanju njihove baterije. Trenutno su najzastupljenije litij – ionske baterije, a njihove performanse se nastoje poboljšati istraživanjem novih materijala za anodu, katodu i elektrolit tih baterija. Osim samih baterija, istražuju se i načini optimiranja pražnjenja baterije pa se tako na primjer koriste superkondenzatori u slučajevima kada je potrebna velika snaga, kao što je veliko ubrzanje. Takva kombinacija više izvora energije se pokazala uspješnom te je uspjela ispuniti cilj povećanja dometa vozila. Osim baterija, istražuju se i drugi izvori energije, a trenutno se kao najuspješnija alternativa bateriji pokazuje goriva ćelija. Vozila s gorivim ćelijama isto kao i baterijska električna vozila spadaju u kategoriju bezemisijских vozila, a rješavaju i neke praktične probleme baterijskih električnih vozila poput brzine punjenja pri čemu se mogu izravno uspoređivati s automobilima koji koriste fosilna goriva. U radu se pregledavaju svojstva navedenih izvora energije, u svrhu boljeg razumijevanja ograničenja električnih automobila.

Ključne riječi:

Električni automobil, bezemisijска vozila, baterija, elektrolit, anoda, katoda, goriva ćelija, superkondenzator

Electric automobiles

Abstract

Electric automobiles made their first appearance during the first half of the 19th century and by the end of that century and with starting of the next one, they became dominant relative to vehicles with internal combustion engines and those with the steam engines. The biggest disadvantage of electric vehicles was their shorter range compared to the other types of vehicles, due to the battery limitations. Modern electric vehicles have the same problem, and that's why vehicles with internal combustion engines are still the most numerous. With greater ecological awareness, manufacturers need to fulfill the CO_2 emissions requirements. Those requirements result with an increase of battery electric vehicles and hybrid electric vehicles and almost all the vehicle manufacturers today are offering a number of automobile models using that technology. To electric vehicles replace the ones that are using fossil fuels, further improvements of batteries are needed. The most used type of the batteries today is lithium – ion battery, whose performance is improving with research of new materials for batterie's anode, cathode and electrolyte. Alongside batteries, electric vehicles also use supercapacitors in situations that demand high output power, example of which is an acceleration of the vehicle, to optimize discharge of a battery. That kind of the multiple energy sources has proved successful to increase electric vehicle's range. Not only batteries are researched as electric vehicles primary energy source. Fuel cells are a good alternative to the batteries. Fuel cell vehicles are also zero – emission vehicles and they are resolving some shortcoming of battery electric vehicles such as battery charging inconvenience. This thesis gives an overview of the aforementioned energy sources characteristics, in order to better understand the limitations of electric vehicles.

Keywords:

Electric automobiles, zero – emission vehicles, battery, electrolyte, anode, cathode, fuel cell, supercapacitor

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Razvoj električnog automobila	2
2.1 Povijest električnog automobila	2
2.2. Vrste električnog automobila	13
2.2.1 Baterijska električna vozila	14
2.2.2 Serijska hibridna električna vozila	15
2.2.3 Paralelna hibridna električna vozila	16
2.2.4 Punjiva hibridna električna vozila	18
2.2.5 Električna vozila s pogonom na gorive ćelije.....	18
3. Baterije električnog automobila	20
3.1. Uloga izvora elektromotorne sile i princip rada baterije	20
3.1.1 Izvor elektromotorne sile u strujnom krugu	20
3.1.2 Struktura i princip rada baterije	22
3.2. Ključni parametri baterije.....	25
3.2.1 Elektromotorna sila članka	25
3.2.2 Kapacitet baterije	27
3.2.3 Stanje napunjenosti baterije.....	28
3.2.4 Energija baterije.....	29
3.2.5 Pražnjenje baterije	32
3.3. Vrste baterija.....	34
3.3.1 Olovne baterije	34
3.3.2 Nikal – kadmijske baterije.....	35
3.3.3 Nikal – metal hidridne (NiMH) baterije	35
3.3.4 Litij – ionske baterije	36
4. Litij – ionske baterije.....	38
4.1 Općenite karakteristike.....	38
4.2 Katode litij – ionskih baterija	40
4.2.1 Slojeviti materijali za katode (<i>LiNi_xMn_yCo_zO₂</i>)	41
4.2.2 Materijali spinelne strukture za katode.....	43
4.2.3 Materijali olivinske strukture za katode	45
4.3 Anode litij – ionskih baterija	46

4.3.1 Anode litij – ionskih baterija zasnovane na ugljiku	47
4.3.2 Anode litij – ionskih baterija zasnovane na drugim materijalima	49
4.4. Elektroliti litij – ionskih baterija.....	51
4.4.1 Tekući elektroliti litij – ionskih baterija	51
4.4.2 Polimerni elektroliti litij – ionskih baterija.....	55
5. Eksperimentalni dio.....	59
5.1 Teorijski pregled eksperimentalnih metoda	59
5.1.1 Rendgenska difrakcija	59
5.2 Priprema materijala te njegova strukturna i elektrokemijska svojstva	60
6. Ostali izvori energije	65
6.1 Gorive ćelije	65
6.1.1 Princip rada gorive ćelije.....	66
6.1.2 Vrste gorivih ćelija	67
6.1.3 Elektrode gorivih ćelija	69
6.1.4 Razvoj i budućnost vozila s gorivim ćelijama.....	70
6.2 Superkondenzatori	73
6.2.1. Princip rada.....	73
6.2.2 Primjena superkondenzatora	77
7. Metodički dio.....	78
7.1. Nastavna priprema.....	80
8. Zaključak	87
Literatura	88

1. Uvod

U ovom radu ćemo pregledati povijest električnih automobila, a nakon toga ćemo se fokusirati na njihovu najveću manu koja ih prati od njihovog razvoja u pretprošlom stoljeću pa sve do danas, a to je kratak domet ograničen baterijom. Upravo zbog tog razloga u kombinaciji s niskom cijenom goriva početkom 20. stoljeća te slabo razvijenom infrastrukturom za punjenje baterija, ova vozila su bila gotovo zaboravljena kroz veći dio 20. stoljeća, a tek nedavno su počela stjecati veću popularnost.

Iako se električni automobili danas mogu izravno uspoređivati s automobilima s motorom s unutarnjim izgaranjem, njihova najveća prednost je to što ne ispuštaju štetne plinove, u slučaju baterijskih električnih vozila ili onih s gorivom ćelijom, ili je emisija znatno manja u odnosu na vozila koja koriste fosilna goriva, što je slučaj kod hibridnih električnih vozila. Izgaranje fosilnih goriva poput benzina i dizelskog goriva kod vozila jedan je od vodećih izvora stakleničkih plinova. Tako je 2016. godine u SAD – u prijevoz uzrokovao 34% od ukupne emisije ugljičnog dioksida, odnosno 27% ukupne količine stakleničkih plinova u SAD – u [19]. Od toga, za preko pola od navedene emisije stakleničkih plinova, zaslužna su upravo osobna vozila. Kada se u obzir uzme činjenica da je od 1950. godine zbog stakleničkih plinova prosječna površinska temperatura Zemlje porasla oko 0,6 °C [36], jasno je zašto električna vozila nisu samo dobra alternativa, nego su i nužna da bi pomogla zaustaviti trend globalnog zatopljenja.

Da bi električna vozila mogla zamijeniti vozila koja koriste fosilna goriva, potrebno je riješiti pitanje njihovog dometa, a to postizemo ponajprije unaprjeđenjem baterije. U ovom radu su pregledane razne vrste baterija, a naglasak je stavljen na litij – ionske baterije, budući da trenutno pružaju najbolje performanse te se koriste kod gotovo svih modernih električnih automobila. Pritom ćemo pokazati kako različiti materijali za anodu, katodu i elektrolit baterije utječu na karakteristike baterije.

Osim baterija spomenut će se i gorive ćelije, koje također obećavaju i već postoji nekoliko automobila na tržištu koji koriste tu tehnologiju, a očekuje se da će ih biti puno više u budućnosti. Ta tehnologija je bitna jer rješava neke nedostatke koje ima baterija, a to je ponajprije mogućnost brzog nadopunjavanja pri čemu se izravno mogu uspoređivati s automobilima koji koriste fosilna goriva.

2. Razvoj električnog automobila

2.1 Povijest električnog automobila

i) Početak razvoja električnog automobila

Iako djeluje kao da su električna vozila tek nedavno stekla popularnost, njihov početak datira iz prve polovice 19. stoljeća. Prvi modeli električnog vozila se pojavljuju već dvadesetih godina 19. stoljeća. Tako je već 1828. godine Mađar Ányos Jedlik napravio minijaturni model električnog automobila koji je bio pokretan električnim motorom kojeg je on izumio. Nekoliko godina kasnije, oko 1835. stvoren je model električnog automobila u Nizozemskoj, kojega su napravili Stratingh i Becker, te u SAD-u gdje ga je izradio Thomas Davenport, stvaraoc prvog istosmjernog motora u SAD-u.

Ubrzo nakon spomenutih modela, sljedeća značajnija dostignuća u razvoju električnih vozila dogodila su se u Škotskoj – kemičar Robert Davidson izradio je prvu električnu lokomotivu 1837. godine, a u tom razdoblju, Robert Anderson je izradio prvu električnu kočiju (točna godina nije poznata). Iako u to doba nisu postojale punjive baterije, Andersonova električna kočija je bitan izum jer se može smatrati jednim od prvih električnih automobila u povijesti te je poslužila kao inspiracija za automobile u budućnosti. Obzirom na nemogućnost punjenja baterije, ta kočija je ostala na razini koncepta i nije stekla veću popularnost niti komercijalnu primjenu. Do napretka električnih vozila dolazi s otkrićem i razvojem punjivih baterija. Za otkriće olovno – kiselinske baterije je zaslužan Gaston Planté 1859. godine, a njegovo otkriće je unaprijedio Camille Faure 1881. godine tako što je poboljšao kapacitet baterije dodavši na olovne ploče mješavinu olovo – sulfata [20].

U to doba su Engleska i Francuska predvodile u razvoju električnih vozila, dok se SAD priključio tek pri samom kraju 19. stoljeća. Tako je Francuz Gustav Trouvé iskoristio nedavno otkriće punjive baterije za svoj tricikl pokretan istosmjernim motorom kojega je predstavio na izložbi u Parizu 1881. godine. Nekoliko godina kasnije, Thomas Parker je u Engleskoj predstavio svoje električno vozilo. Također u Engleskoj nekoliko godina kasnije, predstavljen je bio prvi tamošnji električni tramvaj, Blackpool Tramway 1885. godine. Prvi električni automobili u SAD-u bili su električni tricikli Andrew Rikera 1890. godine koji su mogli postizati brzine do 13 km/h, a domet im je bio ispod 50 km. Uz Rikerove tricikle, pionir u Americi po

pitanju električnih automobila je bio i William Morrison koji je između 1890. i 1892. izradio električnu kočiju sa šest putničkih mjesta te je mogao postizati brzine iznad 20 km/h. Baterija Morrisonovog vozila se sastojala od 24 ćelije, a za napuniti bateriju je trebalo oko 10 sati. Baterija je imala izlazni napon od 58 V te izlaznu struju 112 A. Morrison je vozilo prodao Haroldu Sturgesu iz tvrtke American Battery Company što je potencijalno prva službena prodaja američkog električnog vozila. Sturges je 1895. počeo s proizvodnjom električne kočije temeljene na Morrisonovom modelu, uz tu razliku što je izbacio jedan red sjedala ne bi li mogao smjestiti veću bateriju.

Sturges se ovim vozilom priključio i u prvu automobilsku utrku u SAD-u koja je bila održana u Chicagu 1895. godine. Utrka je održana od Chicaga do Evanstona te natrag s ukupnom duljinom oko 88 km. Vremenski uvjeti na utrci su bili loši, ceste su bile blatnjave i prekrivene snijegom i u takvim uvjetima baterija Sturgesovog vozila se ispraznila nakon manje od 20 km zbog čega nije dovršio utrku. Sturgesovo vozilo nije bilo jedino električno vozilo na toj utrci. Henry Morris i Pedro Salom su također među prvim stvaraocima električnog automobila u SAD-u te je njihovo vozilo naziva Electrobat sudjelovalo u čikaškoj utrci. Kao i Sturgesovo vozilo, ni Electrobat nije uspio završiti utrku zbog loših vremenskih uvjeta.

U doba utrke u Chicagu, Francuz Charles Jeantaud je bio među poznatijim proizvođačima električnih vozila u Parizu, s prvim uspješnim vozilom 1894. godine. To vozilo se može okarakterizirati kao električna kočija s dva putnička mjesta koja je postizala brzinu do 21 km/h. Jeantaud je pokrenuo i taxi servis sa svojim električnim vozilima. Isto kao i u Chicagu, i u Francuskoj su se održavale automobilske utrke u to vrijeme, a iz njih je proizašlo rivalstvo između Jeantauda i Belgijca Camillea Jenatzya koje je važno jer je dovelo do nekih od najvećih tehnoloških dostignuća po pitanju električnih automobila toga doba.

Nadmetanje je započelo s prvom održanom utrkom koja je za cilj imala postaviti brzinski rekord. Utrka se izvodila u Francuskoj 1898. godine na ravnoj stazi dugoj 2 km. U vozilu koje je proizveo Jeantaud je nastupio Francuz Gaston de Chasseloup – Laubat te je postavio prvi brzinski rekord od 63,2 km/h. Jenatzy nije sudjelovao na toj utrci, zbog čega je izazvao Jeantauda i njegovog vozača Chasseloup – Laubata na novu utrku. Ta utrka se održala 1899. godine te je Jenatzy postigao brzinu od 66,7 km/h, a Chasseloup – Laubat je u Jeantaudovu vozilu postavio novi brzinski rekord koji je sada iznosio 70,3 km/h. Kroz 1899. godinu se održao još niz

natjecanja između spomenute dvojice u pokušaju postavljanja novih brzinskih rekorda, a njihova posljednja utrka te godine je dovela do toga da je Jenatzy postao prvi čovjek koji je postigao brzinu iznad 100 km/h. Tako je prvo vozilo koje je postiglo brzinu preko 100 km/h bilo upravo Jenatzyjevo električno vozilo s brzinom od 105 km/h.

Osim ovog važnog tehnološkog dostignuća, treba spomenuti još jedno – regenerativno kočenje koje se koristi i u današnjim električnim automobilima. Prvi put se koristi u električnom automobilu Francuza Darracqa kojega je predstavio na izložbi u Parizu 1897. godine. Kod regenerativnog kočenja dolazi do pretvorbe kinetičke energije vozila u električnu energiju i na taj način svakim kočenjem se pomalo puni bateriju vozila.

Ovdje možemo spomenuti i razvoj hibridnih električnih vozila, odnosno onih koji koriste motor s unutarnjim izgaranjem uz električni motor. Suprotno od današnjice, primarna namjena hibridnih vozila nije bila smanjiti potrošnju goriva, već se htjelo unaprijediti performanse vozila s motorom s unutarnjim izgaranjem jer su u početku zaostajala za električnim automobilima po tom pitanju. Prva pojava hibridnih vozila se dogodila na izložbi u Parizu 1899. godine i to su bila vozila koja su izgradila braća Pieper u Belgiji. Vozilo je sadržavalo motor s unutarnjim izgaranjem uz koji je bio i električni motor. Baterije su bile olovno – kiselinske. Pieper je 1905. podnio zahtjev za priznanje patenta kojim je postavio temelje hibridnih vozila kakva postoje i danas. U patentu je izrazio zamisao da se vozilo sastoji od motora s unutarnjim izgaranjem te električnog motora. Predložio je više načina rada – od toga da električni motor posluži kao starter za motor s unutarnjim izgaranjem pri paljenju automobila do toga da električni motor služi kao generator i puni bateriju u slučaju da motor proizvodi više snage no što je potrebno. Kada je potrebna dodatna snaga, koju motor s unutarnjim izgaranjem ne može isporučiti sam, aktivira se i električni motor.

Među prvim stvaraocima hibridnog vozila bio je i Ferdinand Porsche, koji je svoje prvo hibridno vozilo Lohner – Porsche predstavio na izložbi u Parizu 1900. godine. Njegov automobil je bio poseban i po tome što je zaobišao prijenos između motora i kotača povezavši dva električna motora izravno na kotače.

ii) Osobna električna vozila početkom 20. stoljeća

Iz prethodnog možemo uočiti kako je tehnologija električnih vozila brzo napredovala pa su tako električni automobili ubrzo nakon njihovog predstavljanja postali komercijalno dostupni. Njihova popularnost je bila velika, pogotovo u doba između 1890. i 1910. godine. Električni automobili su bili tiši, ugodniji za vožnju i manje su zagađivali od automobila koji su koristili motor s unutarnjim izgaranjem, a vidjeli smo također da su bili dominantni i po pitanju performansi, odnosno brzine. Još jedna prednost električnih vozila u odnosu na konkurenciju je bila ta da nije bilo potrebno mijenjati brzine, što znači da nije bilo spojke i automobil je bilo jednostavnije voziti. Možda najveća prednost za vozače električnih automobila u odnosu na automobile s motorom s unutarnjim izgaranjem u to doba je bilo to što nisu zahtijevali ručno pokretanje motora. Naime, motori s unutarnjim izgaranjem su zahtijevali ručno pokretanje, najčešće tako da vozač vrti ručicu, prije nego je došlo do izuma pokretača motora (startera). Uz navedene su još postojali i automobili na parni pogon koji su bili nepraktični, pogotovo na hladne dane. Zbog svega toga, došlo je do velikog broja prodanih električnih automobila u svrhu osobnih ili komercijalnih potreba.

Krajem 19. stoljeća električna vozila su doživjela vrhunac popularnosti u SAD-u. 1900. godine je ondje bilo 4192 registriranih vozila, a od toga je bilo 1681 vozilo na parni pogon, 936 vozila na fosilna goriva te 1575 električnih vozila [39]. Dakle, gotovo 40% vozila su bila električna, s time da je u većim gradovima poput New Yorka, Bostona i Chicaga bilo dvostruko više električnih vozila od onih koja koriste fosilna goriva. Tako je prvi automobil koji se prodao u preko 1000 primjeraka električni automobil Columbia i to 1900. godine.

Osim ovih podataka, o popularnosti električnih automobila u to doba govori i činjenica da su se njima koristili španjolska kraljica koja je vozila električnu kočiju britanske kompanije Thrupp & Maberley te britanska kraljica Alexandra, supruga kralja Edvarda 7., koja je koristila vozilo kompanije City and Suburban Electric Carriage Company [41].

iii) Komercijalna upotreba električnih vozila

U prvoj komercijalnoj primjeni, električna vozila su služila kao taksiji. Među prvim proizvođačima električnih taksija u Londonu bio je W.H.Preece koji je 1897. ondje započeo taksi servis. Preeceov električni taksi nije bio bez konkurencije; te iste godine je i W.C. Bersey

pokrenuo taksi servis, no česti kvarovi povezani s lošim dizajnom njegovih vozila su doveli do zatvaranja tog servisa. Nakon Berseyevog podbačaja, londonska tvrtka „British Electromobile Company“ je sa 20 taksi vozila naziva Electromobile pokrenula svoj taksi servis koji je bio aktivan na području Londona između 1908. i 1920. godine. Morris i Salom su osnovali tvrtku „Electric Carriage and Wagon Company“ koja je među prvima u SAD-u proizvodila električna vozila za komercijalnu upotrebu. Tako se njihov već ranije spomenuti Electrobat prodavao kao taksi vozilo u New Yorku i Philadelphiji između 1896. i 1898. godine. Iako je Electrobat imao više no dvostruko veću početnu cijenu od kočija s konjem, pokazalo se profitabilnijim. Mogao se koristiti u tri smjene po četiri sata, a između smjena je bilo potrebno punjenje od 90 minuta. Osim na području SAD-a, Morrisov i Salomov električni taksi se počeo prodavati i u Londonu te Parizu.

Nakon početnog uspjeha, Morris i Salom su 1897. prodali tvrtku Isaacu Riceu koji je servis proširio na 200 električnih taksi vozila, a tvrtku preimenovao u „Electric Vehicle Company“. Electric Vehicle Company je do 1900. godine postala jedna od najvećih automobilskih kompanija toga doba kupivši do tada Riker Electric Vehicle Company, tvrtku ranije spomenutog Andrewa Rikera, te Pope Manufacturing Company, tvrtku Alberta Popea.

Osim električnih taksija, u doba između 1895. i 1920. proizvodila su se električna vozila za svrhu dostavnih te specijaliziranih vozila – npr. vatrogasna kola. Tako su za vrijeme Prvog svjetskog rata električna vozila, među ostalim, bila korištena kao smetlarska kola u SAD-u i diljem Europe, a u Engleskoj se proizvodnja električnih kamiona povećala sa 150 na 1000 tokom rata.

I Drugi svjetski rat je polučio veći broj električnih vozila za komercijalne svrhe u Europi, budući da se gorivo čuvalo za ratne potrebe. Tako su se u Velikoj Britaniji počela koristiti električna vozila i za dostavu mlijeka i kruha. Sve šira primjena je do 1949. dovela do brojke od gotovo 20 000 električnih kamiona u Velikoj Britaniji. Njemačka je također tokom rata koristila električna vozila za potrebe raznih servisa, npr. dostava pošte i slično, što je dovelo do preko 27 000 električnih vozila već do 1940. godine. Za razliku od električnih automobila korištenih za osobne svrhe, ali i za svrhe taksi servisa koji su gotovo posve nestali nakon 1920. godine, električni kamioni su se nastavili koristiti.

iv) Pad popularnosti električnih vozila

Najveća mana ranih električnih automobila je ista kao i kod današnjih, a to je kratak domet zbog baterije. Početkom 20. stoljeća kada su električni auti uživali vrhunac svoje popularnosti to nije bio problem zato što tada još nije postojala prometna infrastruktura među većim gradovima, odnosno većina prometa se odvijala unutar gradova zbog čega kratak domet nije dolazio do izražaja. Kasnije, razvojem međugradskih prometnica oko 1920. godine došlo je do sve duljih prometnih ruta, što je više pogodovalo automobilima na fosilna goriva koja su imala veći domet, a bilo ih je i puno brže napuniti. Osim toga, čak i ondje gdje su postojale stanice za punjenje električnih automobila – npr. cesta između Philadelphije i New Yorka, problem je bio i u višoj cijeni punjenja baterije u odnosu na cijenu benzina. Tako je u SAD-u cijena po prijedenoj milji 1900. bila višestruko skuplja za električne automobile u odnosu na automobile koji koriste fosilna goriva.

Na povoljnu cijenu benzina u to doba je pogotovo utjecao pronalazak naftnih rezervi u Texasu. Jeftinije cijene goriva su dovele do napretka porasta broja benzinskih postaja koje su do 1920. bile već veoma raširene.

Uz cijenu i domet koji su išli u prilog vozilima koja koriste motore s unutarnjim izgaranjem, tu se još dodaje i problem infrastrukture za punjenje što je pridonijelo masivnom porastu popularnosti vozila na benzin. Spomenuto je ranije kako su 1900. gotovo 40% od svih registriranih vozila u SAD-u bila električna vozila, ali taj postotak se već drastično smanjio do 1905. kada je od 78 000 vozila [39], većina bila onih koja koriste benzin.

Brzom razvoju infrastrukture za benzinske postaje je pridonijela činjenica da je već otprije postojala infrastruktura za opskrbu kerozinom, koji se u to vrijeme koristio za svjetiljke. U procesu proizvodnje kerozina, benzin je bio sporedni proizvod kojega je bilo toliko da se često i bacao prije nego je pronašao primjenu kod motora s unutarnjim izgaranjem. Kada se navedenom doda činjenica da je 1907. godine u SAD-u manje od 10% kućanstava imalo pristup električnoj mreži, lako se može uočiti zašto su vozila na benzin stjecala sve veću popularnost u kratkom roku. Problem za standardizaciju infrastrukture za punjenje električnih vozila je bila i činjenica da su se vodile rasprave o izboru između izmjenične i istosmjerne struje u to doba.

Naravno, problem manjka stanica za punjenje nije bio karakterističan samo za SAD. Taj problem vidi se i na primjeru Njemačke gdje je 1914. godine bilo 862 električna automobila za osobne potrebe, a za sve te automobile se nalazilo svega 11 stanica za punjenje [39]. Uz problem cijene i dostupnosti, kod punjenja električnih vozila treba uzeti u obzir i vrijeme potrebno da se baterija napuni. U to doba olovno-kiselinskim baterijama, koje su pretežno bile korištene kod električnih automobila tada, bilo je potrebno nekoliko sati da se napune.

Kada je Charles Kettering 1912. godine izumio električni starter za motore s unutarnjim izgaranjem, električna vozila su izgubila veliku prednost koju su do tada imala, pogotovo kada se u obzir uzme činjenica da su jednostavnost paljenja i upravljanja proizvođači koristili kao glavne marketinške adute, a iz tih razloga su često bili reklamirani i kao auti namijenjeni ženama. Električni starter je dodatno poboljšao motore s unutarnjim izgaranjem iz sljedećeg razloga – budući da nije više trebalo ručno pokretati motor, bilo je moguće ugraditi snažnije motore u automobile s većim omjerom kompresije, odnosno većim iznosom toplinske efikasnosti. Ovo je omogućilo razvoj vozila s motorom s unutarnjim izgaranjem tako da imaju veću brzinu te manju potrošnju goriva, dok je kod električnih vozila maksimalna održiva brzina stagnirala zbog ograničenja baterije.

Sve do sada navedeno je uzrokovalo porast popularnosti vozila s motorom s unutarnjim izgaranjem, ali najveći utjecaj na njihovu tržišnu dominaciju nad električnim automobilima imao je Henry Ford. Naime, Ford je započeo masovnu proizvodnju automobila i proces je ubrzao pomoću pokretne trake. Njegov Model T je predstavljen 1908. godine s početnom cijenom od 850 američkih dolara, dok su u to vrijeme električni automobili imali cijene po nekoliko tisuća dolara. Osim što je Model T već u početku došao s višestruko nižom cijenom, ubrzavanjem procesa proizvodnje, o kojem govori činjenica da ih je već do 1915. Ford proizveo milijun [4], cijena tog automobila je dodatno padala kroz godine sve dok nije naposljetku došla do 265 dolara 1923. godine [40].

Konačno, svi navedeni razlozi su doveli do toga da su osobni električni automobili gotovo nestali nakon 1920. godine, a jedini oblik električnih vozila koji je ostao su već spomenuti električni kamioni koji su se koristili za dostave i slično te druga komercijalna električna vozila. Nakon toga, električna vozila se ponovo počinju pojavljivati u Europi za vrijeme Drugog svjetskog rata, budući da se benzin čuvao isključivo za ratne potrebe.

Najviše električnih automobila za vrijeme rata proizvodilo se u Francuskoj čemu su se pridružili i poznatiji proizvođači automobila poput Peugeot, ali proizvodili su se također i u Italiji, gdje je među ostalima električne automobile izrađivao i Maserati, te u Engleskoj i Nizozemskoj.

Iza rata je došlo do proizvodnje električnih automobila u Japanu, ponajviše zbog nestašice nafte. Prvi u to doba je izrađen električni auto Tama 1947. godine koji je imao olovno-kiselinsku bateriju napona 40 V, što je omogućavalo domet od gotovo 100 km. Osim tog modela, ista tvrtka je izradila te godine i električni kamionet [21].

Osim spomenute ratne proizvodnje u Europi i poslijeratne u Japanu u periodu od 1920. do 1960. električni automobili su bili zaboravljeni u kontekstu osobnih vozila. Do povratka osobnih električnih vozila dolazi šezdesetih godina 20. stoljeća kada se počelo otvoreno raspravljati o zagađenju okoliša te kvaliteti zraka. U SAD-u je 1967. godine tadašnji kalifornijski guverner ustanovio odbor naziva „CARB“ (California Air Resources Board) čiji je zadatak kontrola kvalitete zraka te poticanje novih rješenja koja će voditi boljoj kvaliteti zraka [22].

Obzirom na porast brige o okolišu mnogi proizvođači automobila su počeli predstavljati svoje koncepte električnih automobila. Jedan od većih proizvođača koji su šezdesetih odlučili predstaviti koncept električnog automobila bio je General Motors koji je tada predstavio Electrovair te Electrovair II, no problem s tim automobilom je bio u krivom odabiru baterija. Naime, GM je u automobil stavio srebro-cink bateriju koju je bilo potrebno mijenjati nakon svakih sto ciklusa punjenja. GM je tih godina također predstavio i kombi nazvan Electrovan koji je koristio gorive ćelije, ali zbog svoje izvedbe nije bio siguran za vožnju. Svoj koncept električnog vozila imala je i tvrtka Ford koja je 1967. predstavila model Ford Comuta, električni automobil zamišljen kao gradsko vozilo, ali domet vozila je iznosio svega oko 40 km, a bio bi čak i manji u slučaju loših vremenskih uvjeta [40]. U tom desetljeću pojavilo se još nekoliko koncepata i automobila poput britanskog Enfield 8000 koji je proizveden u malom broju primjeraka, ali niti jedno od tih rješenja nije bilo komercijalno značajnije.

Najveće tehnološko dostignuće za električna vozila toga doba bio je Lunar Roving Vehicle, električno vozilo koje je NASA koristila u Apollo misijama za prijevoz astronauta na mjesecu. NASA je za izradu prvog Mjesečevog vozila zadužila kompaniju Boeing 1969. godine, iste godine kada je bilo i prvo slijetanje na Mjesec. Ovo vozilo je bilo namijenjeno da bi se maksimiziralo ljudsko djelovanje na Mjesecu – za usporedbu, prva posada koja je bila na Mjesecu (Apollo 11) prešla je svega preko 200 metara na površini Mjeseca, dok se prvom upotrebom LRV-a na misiji Apollo 15 prevalila udaljenost od preko 25 km na Mjesečevoj površini, a do misije Apollo 17, brojka je prešla i 35 km. Osim što je omogućilo prelazak veće udaljenosti, bilo je moguće ponijeti i više uzoraka za ispitivanje pa tako je posada iz Apolla 14 koja nije imala LRV na Zemlju donijela 42,7 kg uzoraka kamenja, ona iz Apolla 15 je skupila 68 kg uzoraka kamenja, dok je posada iz Apolla 17 na Zemlju donijela preko 110 kg uzoraka. Za svoj rad LRV je koristio dvije srebro-cink baterije napona 36 V koje su mu omogućavale domet od 91 km. Motori su bili izravno povezani s kotačima vozila, na istom principu kao kod već spomenuo Lohner – Porsche hibridnog vozila. Zanimljivost je da je nakon posljednje misije zadnji LRV napušten te se još uvijek nalazi na površini Mjeseca [23].

Nakon niza spomenutih koncepata, sedamdesete godine 20. stoljeća su dovele do povratka interesa za električna vozila ponajviše zbog embarga na izvoz nafte koji su donijeli arapski članovi organizacije OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) uslijed arapsko – izraelskog sukoba 1973. godine. Embargo je doveo do naftne krize u SAD-u te godine [24].

Unatoč tome što je američka vlada poticala istraživanje novih tehnologija za električna vozila, tri najveća proizvođača – Ford, General Motors i Chrysler, tvrdili su da je potražnja za električnim vozilima slaba i da se ne isplati ulagati u njih. Ipak, zbog povećanog interesa usred energetske krize, bilo je nekoliko pokušaja manjih proizvođača, a opet su se počela vraćati i električna vozila za potrebe dostave i drugih djelatnosti. Jedan od njih je Sebring Vanguard koji je sredinom sedamdesetih godina 20. stoljeća predstavio električni automobil CitiCar, mali gradski automobil koji je mogao preći do 80 km. CitiCar se pokazao relativno uspješnim i prodan je u 2200 primjeraka, no nakon par godina proizvodnja je stala zbog učestalih tehničkih problema. U to doba je i General Motors predstavio još jedan koncept električnog automobila naziva Electrovette koji su namjeravali pustiti u prodaju u slučaju da naftna kriza ne popusti.

Osim Electrovettea, General Motors je u isto doba opskrbio i američku telekomunikacijsku kompaniju AT&T s dostavnim električnim kombijima, a osim toga i američka pošta je 1976. godine nabavila 350 električnih vozila za potrebe službe. No, nije samo u SAD-u došlo do osviještenja za električna vozila. U Italiji je Fiat radio na konceptu električnog automobila, a japanska vlada je pokrenula program subvencije razvoja električnih automobila što je potaklo mnoge tamošnje proizvođače da predstave svoje električno vozilo.

Kroz osamdesete godine prošlog stoljeća došlo je do nekoliko zanimljivih koncepata od mnogih poznatih proizvođača te se razvoj električnog automobila nastavio. Među tim konceptima se nalazi i onaj američke kompanije Briggs & Stratton – hibridno električno vozilo sa šest kotača. Iako je s obzirom na prilično nisku maksimalnu brzinu ovo moglo biti funkcionalno gradsko vozilo, ostalo je samo na razini koncepta. Od većih proizvođača u ovom desetljeću, došlo je do kolaboracije između General Electrica i Forda 1982. godine koji su razvili koncept nazvan ETX – 1 koji je među prvim električnim vozilima s dometom iznad 160 km. Američka vlada je financirala i nasljednika ovog modela, ETX – 2, koji je služio samo za komercijalne svrhe. Unatoč solidnim performansama, ova dva modela su pala u zaborav uslijed pojeftinjenja goriva. U Europi su također veći proizvođači automobila radili na konceptu električnog vozila u ovo doba. Među njima je Volkswagen koji je 1985. godine predstavio električnu verziju modela Golf koji je koristio olovno – kiselinske baterije i imao je domet do 80 km, dok je za punjenje bilo potrebno do 12 sati. Dvije godine kasnije je Volkswagen predstavio i hibridnu inačicu Golfa koja se sastojala od dizelskog i električnog motora. Volkswagen nije jedini europski proizvođač koji je u to vrijeme predstavio hibridno vozilo – 1989. godine je svoju izvedbu benzinsko – električnog hibrida predstavio Audi kod modela Audi Duo koji je čak imao i solarne ćelije na krovu. Automobil nije bio dostupan za prodaju već je kao i mnogi drugi u ovo desetljeće ostao samo na razini koncepta.

Nakon mnogih koncepata koji su bili rezultat početka ekološkog osvještavanja i energetske kriza zbog embarga na izvoz nafte SAD – u i mnogim europskim zemljama, devedesetih godina 20. stoljeća konačno dolazi do ozbiljnijeg razvoja električnog automobila. Nakon neuspjelih pokušaja američke vlade da utječe na proizvođače automobila po pitanju emisije ispušnih plinova, u devedesetima uvode nove mjere. Ured tadašnjeg američkog predsjednika Billa Clintona, uz Ala Gorea kao potpredsjednika koji je poznat po svom

djelovanju za zaštitu okoliša, je zahtijevao mjere da se ubrza razvoj vozila koja ne koriste isključivo fosilna goriva. Tako je došlo do programa nazvanog Partnership for a New Generation of Vehicles and the Environment koji je uključivao suradnju američke vlade i industrije. Program je objavljen 1993. godine, a sudjelovala su tri najveća američka proizvođača automobila – Ford, Chrysler i General Motors. Glavni cilj programa je bio stvoriti vozilo koje će moći preći 80 milja (128,7 km) po galonu (3,8 L) goriva, odnosno čija će potrošnja goriva biti do 3L/100 km. Osim toga, ranije spomenut kalifornijski odbor CARB je 1990. godine donio odredbu da 10% automobila prodanih u Kaliforniji 2003. godine moraju biti bezemisijaska vozila, što je vrijedilo za sve proizvođače koji prodaju preko 10 000 vozila godišnje u Kaliforniji. Osim toga, odredba je početno sadržavala i zahtjev na proizvođače da 2% prodanih vozila već do 1998. godine budu bezemisijaska, ali kasnije je odbor to povukao zbog nedostupnosti tehnologije u to doba [4].

Uz navedeno, utemeljeno je i vijeće U.S. Advanced Battery Consortium 1991. godine čiji je zadatak bio provoditi istraživanja za napredak baterije. Istraživanja su uključivala nikal – metal hidridne (NiMH), litij – polimerske te litij – ionske baterije.

Uslijed vladinog pritiska, svi veći proizvođači su počeli raditi na razvoju električnih automobila. Među njima je General Motors koji je izradio 1996. električni automobil naziva EV1. Unatoč dobrim performansama, kao što je uvijek do sad bio slučaj, i ovom modelu su glavne mane bile domet i cijena pa se već 1999. godine prestao proizvoditi. Od američkih proizvođača, osim GM – a i njihovog EV1 automobila, Ford je predstavio električni kamionet Ranger EV, a Chrysler je predstavio model EPIC. Osim General Motorsa, priključila se i Toyota razvoju električnih vozila pa je 2002. predstavila električni automobil RAV4 EV koji je bio dostupan isključivo u Kaliforniji. Od japanskih proizvođača automobila, Nissan je 1998. godine predstavio Altra EV koji je sadržavao litij – ionske baterije, a Honda je 1999. godine predstavila model Insight – hibridno vozilo koje je koristilo nikal – metalne hidridne baterije (NiMH).

Unatoč tome što su proizvođači počeli sve više razvijati električna i hibridna vozila, odaziv kupaca na njih je bio relativno loš u odnosu na vozila koja koriste isključivo motor s unutarnjim izgaranjem. To je vodilo tužbi 2000. godine gdje General Motors traži da CARB ne može postavljati zahtjeve na broj prodanih bezemisijaskih vozila. Tako 2001. dolazi do restrukturiranja plana uvođenje bezemisijaskih vozila – početnih 10% bezemisijaskih vozila je

smanjeno na 2% bezemisijjskih, 2% hibridnih vozila te 6% na prirodni plin ili neki drugi čist izvor energije [40].

U ranim 2000. godinama, kao sudionici PNGV programa, Ford, Chrysler i General Motors su predstavili nekoliko modela automobila u skladu s ciljem programa, ali uglavnom su ostali na razini koncepata i nisu bili masovno proizvedeni te dostupni kupcima. Može se reći da su američki proizvođači podbacili pa najveće zasluge za popularnost hibrida u ranim 2000. godinama preuzima Toyota Prius. Prva verzija Priusa je u prodaji u Japanu od 1997. godine, a zbog velike potražnje je dobila i status prvog masovno proizvedenog hibrida [41]. U prvom destljeću ovog stoljeća treba još spomenuti nastanak možda jedne od najvažnijih kompanija kada je u pitanju popularizacija električnih automobila, a to je Tesla, Inc. Tadašnjeg naziva Tesla Motors je osnovan kao „start – up“ 2003. godine u Kaliforniji. Tesla je 2006. godine predstavila svoj prvi automobil naziva Roadster. Bio je to potpuno električni automobil koji je za izvor električne energije koristio bateriju od preko 6 000 litij – ionskih ćelija. Teslin Roadster je bio izvrsnih performansi pa je tako ubrzanje od 0 do 100 km/h trajalo manje od 4 sekunde, maksimalna brzina je preko 200 km/h, a tvrdili su da je domet gotovo 400 km [40]. Unatoč visokoj cijeni od preko 100 000 američkih dolara, Roadster je prodan u preko 1200 primjeraka [39].

Danas gotovo svi veći proizvođači automobila u svojim ponudama imaju električne i hibridne automobile, a prodaja svake godine raste. Slično kao početkom 20. stoljeća, i sada električni automobili počinju dominirati po pitanju performansi. Tako je kroz 2017. godinu broj električnih vozila u svijetu prešao 3 milijuna (što uključuje baterijska i hibridna električna vozila kao i ona s gorivim ćelijama), što predstavlja veliki porast ako se u obzir uzme činjenica je 2013. godine bilo manje od pola milijuna vozila tog tipa u svijetu [18].

2.2. Vrste električnog automobila

Električna vozila možemo grubo podijeliti na baterijska električna vozila (engl. Battery Electric Vehicle, BEV) koja kao jedini izvor energije koriste električnu energiju pohranjenu u bateriji te hibridna električna vozila, koja koriste manji električni motor u kombinaciji s motorom s unutarnjim izgaranjem u svrhu optimiranja potrošnje goriva. Hibridna električna

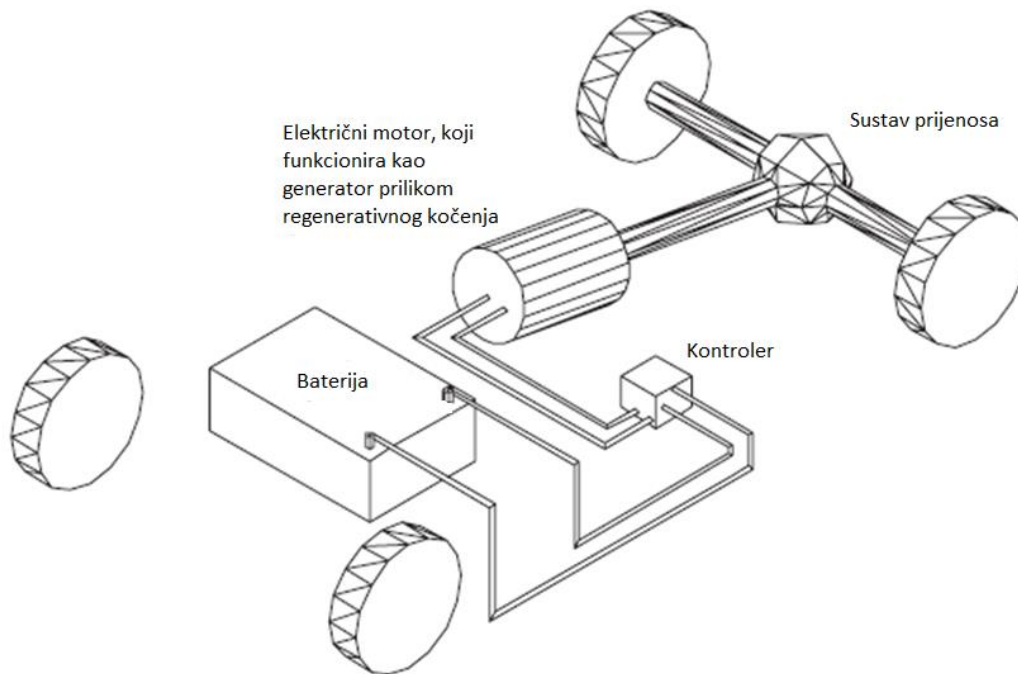
vozila se dijele na serijska i paralelna hibridna vozila, a razlikuju se i po tome mogu li se puniti na gradskoj mreži.

Uz baterijska i hibridna električna vozila, važno je spomenuti i električna vozila s pogonom na gorive ćelije. Ovaj tip vozila obično koristi vodik kao pogonsko gorivo te su isto kao i baterijska električna vozila i ova vozila bezemisijjska.

2.2.1 Baterijska električna vozila

Kao što je rečeno, baterijska električna vozila koriste za pogon isključivo električnu energiju koja služi za pokretanje jednog ili više električnih motora. Budući da ovakva vrsta automobila ne koristi fosilna goriva, potrebno ih je puniti spajanjem na gradsku mrežu. To također znači i da kod ovakvog tipa vozila nema ispušnih plinova što ga svrstava u kategoriju bezemisijjskog vozila. Uz punjenje baterije spajanjem na gradsku mrežu, moguće je do određene mjere dopuniti bateriju regenerativnim kočenjem pri kojem dolazi do pretvorbe kinetičke energije vozila u električnu energiju baterije. Osim što ne zagađuju okoliš, električna vozila imaju i tu prednost nad onima s motorom s unutarnjim izgaranjem što imaju puno veću toplinsku efikasnost.

Ključni dio BEV – a su sljedeće tri komponente: električna baterija, električni motor i kontroler kao što se može vidjeti na slici 1. Osim ovih, sastavni dio je još i prijenos, ali on nije naveden ovdje pošto nije svojstven samo za vozila tipa BEV. Dok je uloga baterije i motora jasna, električni kontroler je komponenta između baterije i motora koja određuje koliku struju će motor dobiti te kod regenerativnog kočenja služi za punjenje baterije.



Slika 1: Komponente baterijskog električnog vozila [5]

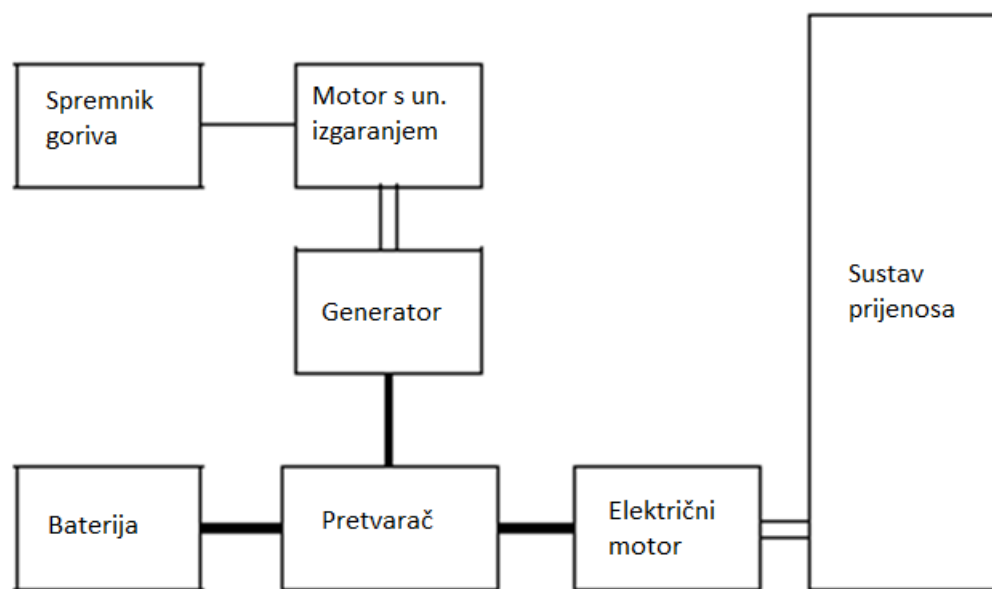
Unatoč napretku tehnologije, i danas je najveća mana BEV – a kraći domet u odnosu na automobile s motorom s unutarnjim izgaranjem, ali i u odnosu na hibridna električna vozila. Također, vozila tipa BEV obično imaju i veću inicijalnu cijenu od gore spomenutih tipova vozila.

2.2.2 Serijska hibridna električna vozila

Serijska hibridna električna vozila koriste tri propulzijska sustava: motor s unutarnjim izgaranjem, generator i električni motor. Električni motor je uvijek taj koji pokreće vozilo, a svrha motora s unutarnjim izgaranjem je da preko generatora daje električnu energiju koja može puniti bateriju ili direktno pokretati električni motor vozila, u slučaju da se baterija potpuno isprazni. Dakle, slično kao BEV, vozilo je pokretano isključivo električnim motorom, dok je korištenjem motora s unutarnjim izgaranjem produljeno trajanje baterije i domet vozila.

Najveća mana ovakvog sustava je to što u slučaju vožnje direktno na električnu energiju danu od motora s unutarnjim izgaranjem dolazi dva puta do pretvorbe energije – između motora s unutarnjim izgaranjem i generatora te između generatora i električnog motora što vodi do

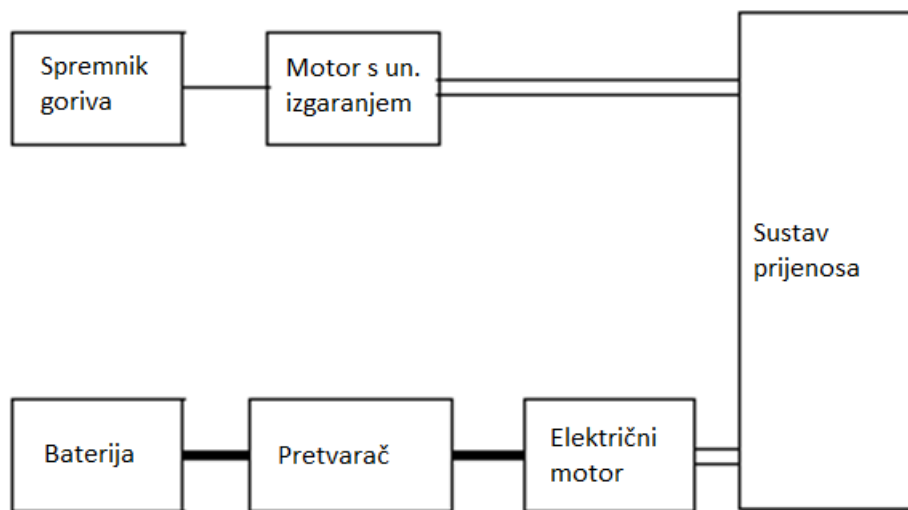
gubitaka energije zbog toga što ni generator ni motori nemaju idealnu efikasnost. Shematski prikaz takvog vozila vidimo na slici 2.



Slika 2: Shematski prikaz ključnih komponenti serijskog hibridnog vozila [6]

2.2.3 Paralelna hibridna električna vozila

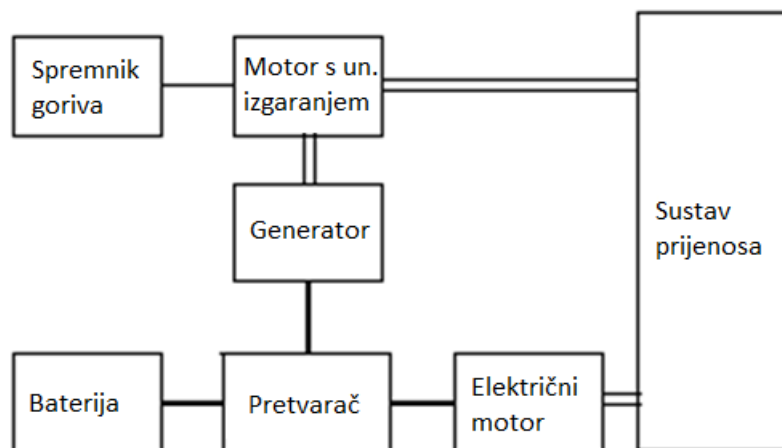
Za razliku od prethodnog slučaja, paralelna hibridna električna vozila mogu biti pokretana pomoću više no jednog propulzijskog sustava – tako vozilo može biti pokretano ili motorom s unutarnjim izgaranjem ili električnim motorom, a također postoji i mogućnost da je vozilo istovremeno pokretano s obje vrste motora. Dok se serijska izvedba hibridnog električnog vozila može smatrati električnim vozilom kojemu je dodan motor s unutarnjim izgaranjem u svrhu većeg dometa, paralelna izvedba se može smatrati vozilom s motorom s unutarnjim izgaranjem kojemu je dodan električni motor ne bi li smanjio potrošnju goriva i smanjio emisiju ispušnih plinova [8].



Slika 3: Shematski prikaz ključnih komponenti paralelnog hibridnog vozila [6]

2.2.3 Ostala hibridna električna vozila

Gore navedene izvedbe su temeljne i najčešće se koriste, ali uz njih koriste se i razne kombinacije. Tako na primjer postoji serijsko – paralelna izvedba koja predstavlja kombinaciju te dvije izvedbe HEV – a. To znači da u odnosu na serijski HEV sadrži dodatnu vezu između motora s unutarnjim izgaranjem, a u odnosu na paralelni HEV sadrži dodatni generator.



Slika 4: Shematski prikaz komponenti serijsko - paralelnog hibridnog vozila [6]

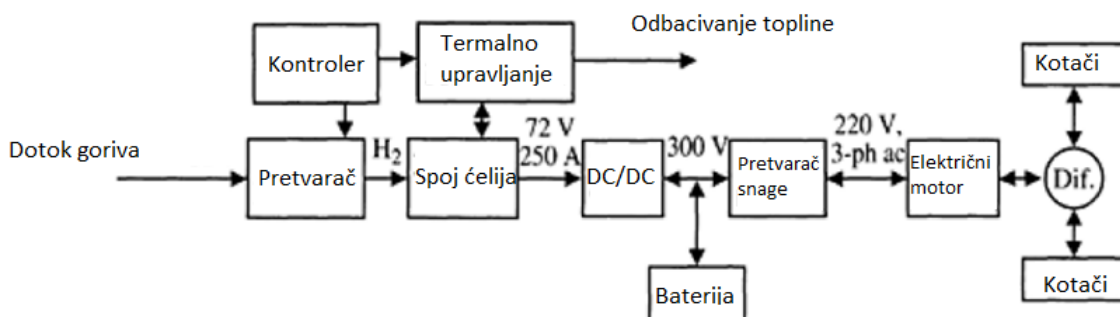
2.2.4 Punjiva hibridna električna vozila

U ovom dijelu još treba spomenuti i punjiva vozila tipa HEV (engleski Plug – in Hybrid Electric Vehicle, PHEV). U osnovi, vozila ovog tipa funkcioniraju na isti način kao i već spomenuta hibridna električnih vozila, ali se za razliku od njih, baterija PHEV – a može puniti i spajanjem na gradsku električnu mrežu. Budući da je bateriju vozila moguće puniti na taj način, vozila ovog tipa imaju veći domet pri vožnji isključivo na električnu energiju od ostalih tipova hibrida pa tako današnja punjiva hibridna vozila imaju domet i do 160 km samo s električnom energijom [25].

Nakon što se baterija isprazni, propulziju PHEV – a preuzima motor s unutarnjim izgaranjem. Zbog mogućnosti odabira, ovaj tip vozila je trenutno među najpopularnijim tipovima električnog vozila.

2.2.5 Električna vozila s pogonom na gorive ćelije

Isto kao i kod baterijskih električnih vozila i vozila s pogonom na gorive ćelije u odnosu na ona s motorom s unutarnjim izgaranjem nude puno veću efikasnost te su također bezemisijaska. Osim što umjesto baterije sadrže gorivu ćeliju, o kojima će biti riječ u kasnijem poglavlju ovoga rada, princip rada vozila je gotovo isto kao kod BEV – a. Ključne komponente sustava s pogonom na gorive ćelije vidimo na slici 5.



Slika 5: Shematski prikaz komponenti vozila na gorive ćelije[6]

Gorive ćelije najčešće za izvor goriva koriste vodik koji je izravno pohranjen u spremnicima ili se, zbog praktičnih razloga, koriste pretvarači (engl. Reformers) koji određene ugljikovodike, npr. metanol, pretvaraju u vodik i usputne proizvode. Na shemi vidimo i da se obično koristi više gorivih ćelija, ne samo jedna, koje su međusobno serijski povezane. Osim toga, koristi se i istosmjerni DC/DC pretvarač za pojačanje izlaznog napona gorive ćelije, a zatim se taj signal pomoću DC/AC pretvarača pretvara u pogodan oblik za izmjenični električni motor. Električna energija generirana od gorivih ćelija ili može direktno služiti za propulziju vozila ili se može pohraniti u bateriju što objašnjava bateriju na shemi ključnih komponenata na slici 5. Usputan proizvod pri korištenju vodika kao izvor energije za gorive ćelije je voda, što čini ovakav tip vozila izuzetno ekološko prihvatljivim.

3. Baterije električnog automobila

U prethodnom poglavlju pokazano je da je najveća mana električnih automobila od njihove rane povijesti pa do danas domet ograničen kapacitetom baterije pa se često takva vozila smatraju izborom koji je pogodan samo za gradsku vožnju. U ovom poglavlju rada, bit će prikazana općenita svojstva i tipovi električnih baterija, a zatim će u detalje biti razložene baterije u kontekstu električnih automobila. Treba spomenuti još da se baterije dijele na primarne, odnosno one koje se ne mogu puniti i sekundarne, to jest punjive baterije. S obzirom na temu u nastavku rada će biti prikazane punjive baterije.

3.1. Uloga izvora elektromotorne sile i princip rada baterije

Za početak ćemo razjasniti koja je uloga baterije u strujom krugu, a zatim navesti ključne dijelove kao i elektrokemijske principe rada baterije.

3.1.1 Izvor elektromotorne sile u strujnom krugu

Da bismo razumjeli fizikalni princip strujnih krugova, možemo se poslužiti analogijom s vodenom fontanom. Slično kao što je u slučaju vodene fontane potrebna crpka koja će podizati vodu u smjeru porasta njezine gravitacijske potencijalne energije, u električnom krugu je potrebna komponenta koja će imati istu ulogu kao i crpka kod vodene fontane. Da bismo ostvarili protok struje u strujnom krugu potrebno je da ta komponenta uzrokuje porast električne potencijalne energije, budući da pri prolazu naboja od početne do konačne točke njegova električna potencijalna energija mora biti jednaka na početku i na kraju prolaska, a s obzirom da svaki vodič ima određeni otpor (ne postoji idealan vodič), dolazi do pada električne potencijalne energije naboja prolaskom kroz taj vodič. Ta komponenta, čija je uloga za naboj, analogna ulozi crpke kod fontane, naziva se izvor elektromotorne sile, a to nam je bitno jer su i baterije i gorive ćelije, u svojoj biti izvori elektromotorne sile te je njihova uloga pretvaranje određenje vrste energije u električnu energiju. Unutar samog izvora elektromotorne sile, električni naboj putuje u smjeru od niže prema višoj električnoj potencijalnoj energiji, odnosno smjer struje je od nižeg potencijala prema višem, suprotno od smjera struje u vodiču. Mjerna jedinica elektromotorne sile, E je volt, V, a govori nam koliki rad se obavlja po jedinici električnog naboja koji prolazi kroz taj izvor.

Izvor elektromotorne sile se sastoji od dva terminala a i b , gdje je a pri višem potencijalu, odnosno b pri nižem. To uzrokuje električno polje E , usmjereno od a prema b pa unutar izvora postoji i pripadna elektrostatska sila $F_e = qE$ koja djeluje na električni naboj q unutar izvora. Unutar izvora, da bi mogao obavljati svoj zadatak, mora postojati još jedna sila – to je nekonzervativna sila F_n koja uzrokuje pomicanje naboja suprotno od smjera elektrostatskog polja, odnosno u smjeru suprotnom od djelovanja sile F_e . Upravo je ta nekonzervativna sila zaslužna za održavanje razlike potencijala na terminalima izvora. Za izvor elektromotorne sile, čija je razlika potencijala između terminala a i b jednaka ε , nekonzervativna sila će vršiti pozitivan rad na naboj q dok djeluje na njega od točke b do točke a i taj rad će iznositi $W_n = qE$, a električna potencijalna energija naboja povećat će se za iznos qV_{ab} gdje je V_{ab} električni potencijal točke a u odnosu na točku b , odnosno napon između te dvije točke.

Idealni izvor elektromotorne sile će uvijek održavati konstantnu razliku potencijala između terminala a i b i za njega vrijedi $F_e = F_n$. Elektrostatska sila i nekonzervativna sila su jednake iznosom i suprotnog smjera. Iz toga slijedi da je ukupan rad na naboj pri gibanju iz točke b u točku a jednak nuli, a promjena električne potencijalne energije, jednaka je radu koji je izvršila nekonzervativna sila izvora:

$$W_n = \Delta E_p \quad (3.1)$$

$$qE = V_{ab} \quad (3.2)$$

$$V_{ab} = E \quad (3.3)$$

Dakle, za idealan izvor je razlika potencijala na terminalima jednaka iznosu elektromotorne sile E , dok je u slučaju realnog izvora ta razlika potencijala umanjena za pad napona zbog unutarnjeg otpora izvora, r . Tako za realni izvor elektromotorne sile i napon na njegovim terminalima vrijedi izraz:

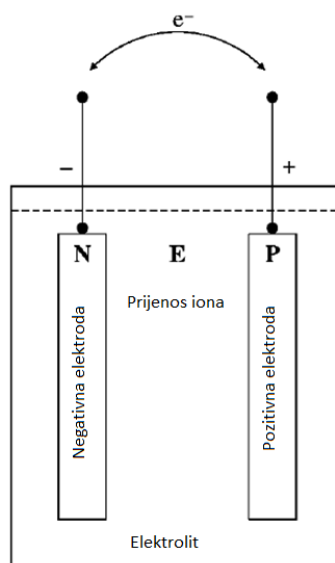
$$V_{ab} = E - Ir \quad (3.4)$$

U kontekstu električnih automobila kao izvori elektromotorne sile, koriste se električne baterije i gorive ćelije te ćemo se njima baviti u ostatku poglavlja. Kada govorimo o baterijama, gore spomenuti unutarnji otpor izvora nije omski otpor, već ovisi više faktora. Tako za većinu elektrokemijskih sustava, unutarnji otpor raste s vremenom pražnjenja.

3.1.2 Struktura i princip rada baterije

Baterija se može definirati kao uređaj koji pretvara kemijsku energiju u električnu putem redoks reakcija. Redoks reakcije su reakcije oksidacije (uklanjanje elektrona s neutralnog atoma ili iona, odnosno smanjenje gustoće elektronskog oblaka oko jezgre atoma unutar molekule) i redukcije (dodavanje elektrona neutralnom atomu ili ionu, odnosno povećanje gustoće elektronskog oblaka oko jezgre atoma unutar molekule) gdje dolazi do potpunog prijenosa elektrona kod nastajanja ionskih spojeva, odnosno do djelomičnog prijenosa elektrona kod nastajanja kovalentnih spojeva [26].

Osnovna gradivna jedinica baterije je elektrokemijska ćelija, odnosno baterije se sastoje od jedne ili više međusobno serijski ili paralelno povezanih ćelija. Ta elektrokemijska ćelija koja pretvara kemijsku energiju u električnu, naziva se *galvanski članak*. U osnovi, baterija se sastoji od pozitivne elektrode (katode) i negativne elektrode (anode) koje se nalaze unutar elektrolita, kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6: Osnovna struktura baterije [8]

Negativna elektroda, anoda, je ta koja je oksidirana tokom pražnjenja baterije, što znači da elektroni s nje prelaze u vanjski dio strujnog kruga. Obično ju čini određeni metal ili legura budući da je potreban materijal koji će lako otpustiti elektrone tijekom reakcije. Tako se na primjer za materijal anode često koriste cink ili litij. Katoda je pozitivna elektroda koja je tokom

pražnjenja reducirana, što znači da prima elektrone s anode. Pozitivna elektroda je obično određeni oksid ili sulfid, odnosno materijal koji će prihvatiti elektrone. Tokom punjenja baterije je proces obrnut pa je anoda ta koja prima elektrone, odnosno anoda se reducira, dok je katoda ta koja gubi elektrone.

Elektrolit je tvar koja provodi električnu struju pomoću iona. Može biti tekuć ili u čvrstom stanju, ali najčešće je to tekućina poput vode ili vodena otopina kiseline. On ne smije provoditi elektrone jer bi to dovelo do kratkog spoja između elektroda.

Još jedan bitan dio strukture baterije je *separator* koji osigurava odvojenost anode i katode, ali dopušta elektrolitu provođenje iona. Za separator se zato npr. koriste plastične plohe s porama koje omogućuju struju iona ili celofan.

Kao što je već ranije spomenuto, polovi baterije spojeni su s vanjskim strujnim krugom i idealno bi struja trebala teći jedino kada se zatvori vanjski strujni krug, ali zbog difuznih procesa dolazi do toka struje i bez zatvorenog vanjskog strujnog kruga što dovodi do pražnjenja baterije. U ovom dijelu ćemo još pokazati princip pražnjenja i punjenja baterije na konkretnom primjeru. Za primjer ćemo uzeti olovno – kiselinsku bateriju koja se koristila još u prvim električnim automobilima kao što je spomenuto u dijelu o povijesnom razvoju, a i danas je jedna od najčešće upotrebljavanih, budući da se ta vrsta baterije koristi kao akumulator automobila. Kod olovno – kiselinske baterije, za materijal anode je korišteno olovo, dok je katoda izrađena od olovo dioksida (olovo(IV) oksid), PbO_2 . Kao elektrolit se koristi vodena otopina sumporne kiseline.

i) *Pražnjenje* olovno – kiselinske baterije

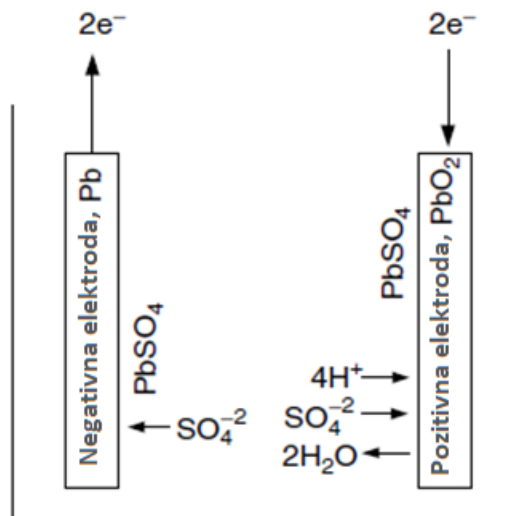
Kao što je već rečeno, kod pražnjenja baterije, elektroni prelaze s anode na katodu. Odnosno anoda je oksidirana. Dolazi do sljedeće reakcije na anodi:



Na katodi dolazi do reakcije:



Dakle, kod anode prilikom oksidacije dolazi do stvaranja olovnog sulfata te se otpuštaju dva elektrona, a kod katode se prilikom redukcije uz olovni sulfat stvara i voda.



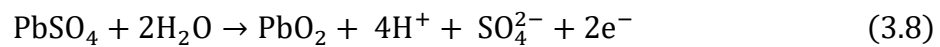
Slika 7: Pražnjenje olovno - kiseline baterije [2]

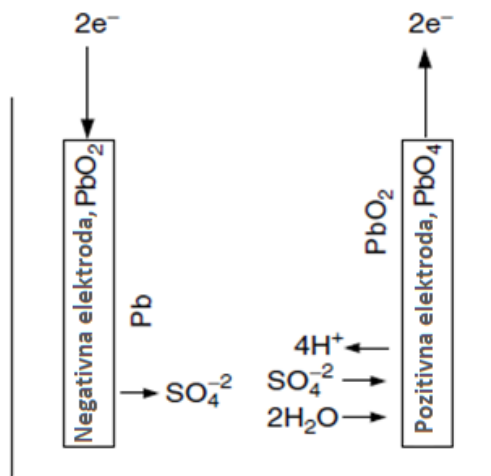
ii) *Punjenje* olovno – kiseline baterije

Kod punjenja je proces obrnut nego kod pražnjenja. Tako sada na negativnoj elektrodi dolazi do reakcije:



Obrnut proces se događa i na pozitivnoj elektrodi baterije:





Slika 8: Punjenje olovno - kiseline baterije [2]

3.2. Ključni parametri baterije

Performanse baterije su definirane s nizom parametara poput kapaciteta, specifične energije i energetske gustoće, mjere samopražnjenja i drugih. Ovdje ćemo definirati najvažnije od tih parametara, ne bismo li kasnije mogli pomoću njih karakterizirati i uspoređivati razne tipove baterija.

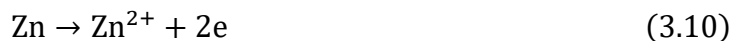
3.2.1 Elektromotorna sila članka

Teorijska elektromotorna sila članka određena je vrstom aktivnih materijala korištenih u ćeliji. Ova vrijednost se naziva još i naponom otvorenog kruga (engl. Open Circuit Voltage, OCV) te predstavlja maksimalnu teorijsku vrijednost napona baterije, koja je u praksi naravno manja. Standardni napon ćelije (teorijska EMS) možemo izračunati kao zbroj standardnih potencijala elektroda te ćelije pri čemu je oksidacijski potencijal jednak negativnoj vrijednosti redukcijskog.

To možemo vidjeti na primjeru sljedeće reakcije:



U toj reakciji je cink oksidiran i vrijedi:



Dok je klor reduciran:



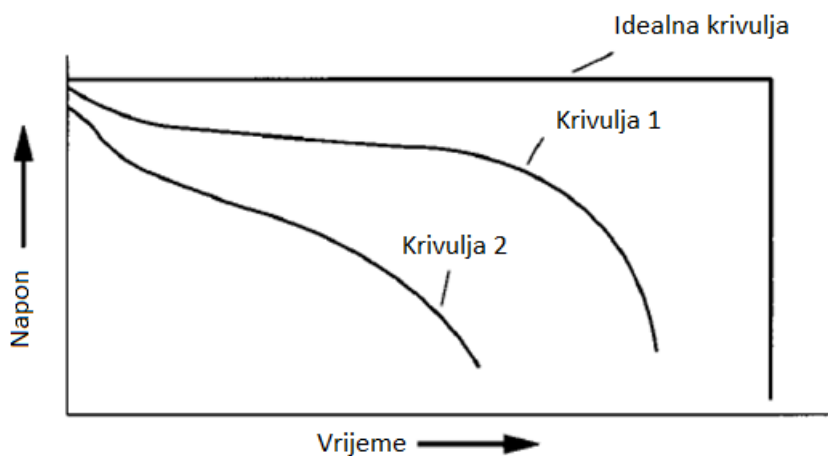
Budući da je standardni potencijal cinka jednak $-0,76 \text{ V}$ kada se uzme u obzir da je ta elektroda oksidirana, dobivamo $+0,76 \text{ V}$ za standardni potencijal te elektrode. Standardni potencijal druge, Cl_2 elektrode je $1,36 \text{ V}$ pa iz toga dobivamo standardni napon ćelije, odnosno teorijsku elektromotornu silu koja iznosi $E_0 = 1,36 + 0,76 = 2,12 \text{ V}$.

Teorijsku elektromotornu silu je moguće eksperimentalno utvrditi Pogendorffovom kompenzacijskom metodom koja se zasniva na usporedbi nepoznate elektromotorne sile s vrijednošću poznate za neki standardni članak, najčešće Westonov standardni članak [17].

Kao što je u uvodnom dijelu rečeno, za realni izvor elektromotorne sile vrijedi jednadžba (3.4). Dakle, kada je strujni krug otvoren, odnosno struja ne teče kroz izvor, tek tada ćemo dobiti na terminalima izvora njegovu elektromotornu silu. Ipak, mjerenjem i dalje dobivamo približnu aproksimaciju, a ne točnu vrijednost. Iz izraza (3.4) vidimo da kada struja teče, radni napon će biti manji od elektromotorne sile za iznos pada napona na unutarnjem otporu. Osim radnog napona, koristi se još i srednji napon koji predstavlja srednju vrijednost napona tokom pražnjenja baterije te konačni (krajnji, cut – off) napon koji označava vrijednost na kraju izboja.

Na primjeru konkretne olovno – kiselinske baterije, teorijski napon (napon otvorenog kruga) je $2,1 \text{ V}$, nominalni napon je 2 V , radni napon je u rasponu od $1,8$ do 2 V , dok je konačni napon obično $1,75 \text{ V}$ za umjeren izboj, odnosno $1,5 \text{ V}$ za nagli izboj baterije.

Za idealan izvor EMS prilikom izboja napon bi bio cijelo vrijeme konstantan i jednak teorijskom te bi u trenutku kada je kapacitet posve iskorišten naglo pao na nulu. Kod realnih izvora dolazi do postepenog pada zbog toga što unutarnji otpor ćelije raste prilikom izboja kao posljedica nakupljanja produkata nastalih prilikom izboja, polarizacije i drugih faktora. Tako pri izboju realnog izvora EMS, napon se mijenja kao što je prikazano na slici 9 gdje su uspoređene promjene napona za idealan izvor, te dva realna izvora s različitim unutarnjim otporima. Vidimo da je za realne izvore već i početna vrijednost manja što je posljedica toga što idealni izvori, kao što je već spomenuto ranije, nemaju unutarnji otpor.



Slika 9: Promjena napona tijekom pražnjenja baterije [1]

3.2.2 Kapacitet baterije

Teorijski kapacitet ćelije je određen količinom aktivnih materijala u toj ćeliji i izražava se u kulonima, C ili ampersatima, Ah (1 Ah = 3 600 C). Označava količinu slobodnog naboja koji stvara aktivni materijal na anodi. Teorijska količina naboja se može računati pomoću izraza:

$$Q_T = xnF \quad (3.12)$$

Gdje je:

x → broj molova (količina tvari) aktivne komponente

n → broj prenesenih elektrona u reakciji

F → Faradayeva konstanta, $F = 96412,2 \text{ C/mol}$

Budući da se često koristi jedinica specifičnog kapaciteta, odnosno teorijskog kapaciteta po masi, izraz (3.12) se dijeli s masom aktivne komponente. Ukupna masa tvari iznosi $M = xM_m$, odnosno odgovara umnošku količine tvari i molarne mase materijala. Tada dobivamo sljedeći izraz:

$$C_s = \frac{Q_T}{M} = \frac{xnF}{xM_m} = \frac{nF}{M_m} \quad (3.13)$$

Stvarni kapacitet baterije je uvijek manji od teorijskog. Za bateriju koja se prazni sa stalnom strujom I , kapacitet je dan kao umnožak struje u proteklom vremenu.

Općenito onda vrijedi:

$$Q_t = \int_{t_0}^t I(t)dt \quad (3.14)$$

Gdje $t_0 = 0$ predstavlja trenutak u kojem je baterija potpuno napunjena, a t je kasniji trenutak gdje je napon došao do svoje krajnje (cutt – off) vrijednosti. Faktori koji utječu na kapacitet baterije su struja pražnjenja, vrijednost krajnjeg napona i temperatura.

3.2.3 Stanje napunjenosti baterije

Stanje napunjenosti (engl. State of Charge, SoC) predstavlja trenutnu vrijednost kapaciteta baterije. Trenutna struja je dana izrazom:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (3.15)$$

Ako je u trenutku t_0 , baterija napunjena do kapaciteta Q_t , tada u vremenskom intervalu dt dolazi do promjene stanja napunjenosti:

$$dSoC = -dq \quad (3.16)$$

$$dSoc = -i(t)dt \quad (3.17)$$

Iz toga dobivamo sljedeći izraz za SoC u vremenskom trenutku t koji promatramo:

$$SoC(t) = Q_t - \int_0^t i(t)dt \quad (3.18)$$

Ovdje možemo definirati odmah i takozvanu *dubinu pražnjenja* (engl. Depth of Discharge, DoD) i to kao veličinu koja predstavlja razliku između početnog stanja kada je baterija puna i stanja napunjenosti, odnosno kao što ime implicira, predstavlja mjeru izboja baterije u nekom trenutku. Dubina pražnjenja je kvantitativno dana sljedećim izrazom:

$$DoD(t) = \frac{Q_t - SoC(t)}{Q(t)} * 100\% \quad (3.19)$$

$$DoD(t) = \frac{\int_0^t i(t)dt}{Q(t)} * 100\% \quad (3.20)$$

3.2.4 Energija baterije

i) Teorijska energija

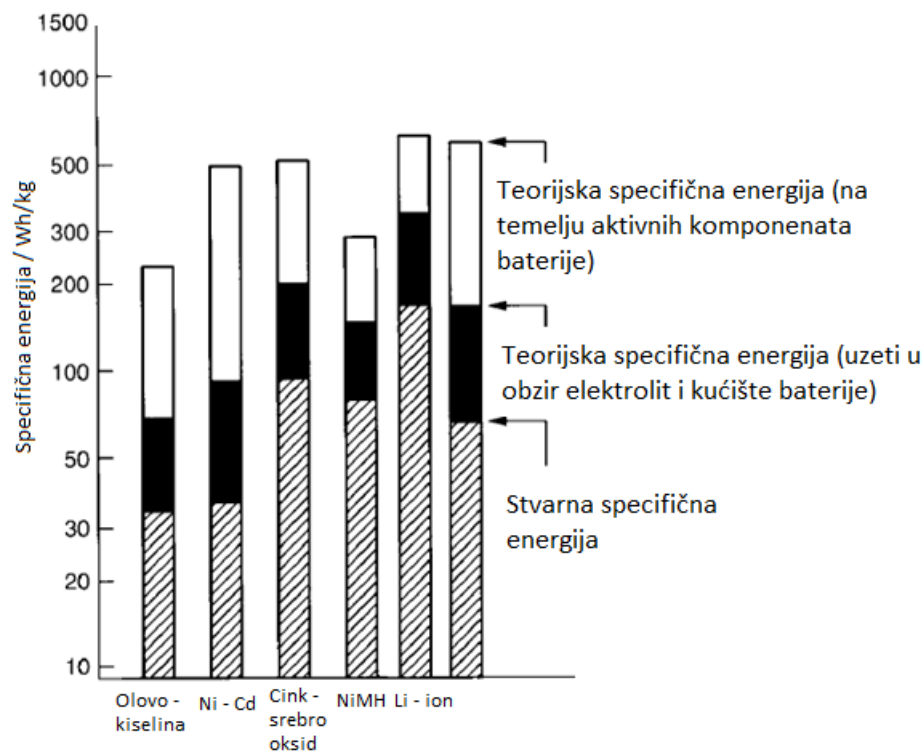
Ukupna teorijska energija baterije predstavlja maksimalnu teorijsku vrijednost koju može prenijeti ta baterija. Može se izraziti kao:

$$E = \int_0^t V(t)I(t)dt \quad (3.21)$$

Granice integrala su od trenutka $t = 0$ koji predstavlja početak pražnjenja baterije do nekog trenutka konačnog trenutka t kada pražnjenje prestaje. Mjerenje kapaciteta baterije se vrši pri konstantnoj struji (postiže se promjenom otpora), a energija se računa množenjem te vrijednosti kapaciteta i napona pri kojem se baterija prazni. Za vrijednost napona se može koristiti i srednja vrijednost napona tokom pražnjenja.

ii) Specifična energija i energetska gustoća

Specifična energija baterije se definira kao teorijska energija baterije po jedinici mase baterije, a izražava se u jedinici Wh/kg. Na slici 10 možemo vidjeti specifične energije za različite elektrokemijske sustave te usporediti s teorijskim vrijednostima. Vidimo da je teorijsko predviđanje specifične energije isključivo na temelju aktivnih materijala očekivano najveće, a to je posljedica toga što u stvarnosti mnoge komponente baterije ne pridonose njezinoj teorijskoj energiji, ali pridonose masi baterije. Osim toga, odstupanja od teorijskih vrijednosti dolaze i od činjenice da napon baterije nije stalan tijekom pražnjenja i krajnji napon je veći od 0 V kao što smo već ranije raspravili. Dakle, čak i u optimalnim uvjetima pražnjenja kao na slici 10, u praksi dobivamo najviše do 35% teorijski predviđene specifične energije.

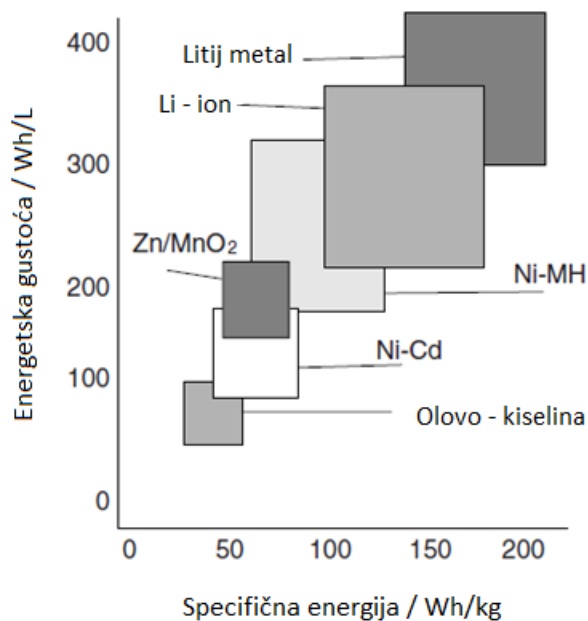


Slika 10: Specifične energije za različite vrste baterija kod pražnjenja pri $T=20^{\circ}\text{C}$ [1]

Također, na ovom primjeru direktno vidimo koja je najveća mana električnih automobila u odnosu na one s motorom s unutarnjim izgaranjem. Dok litij – ionske baterije imaju teorijsku specifičnu energiju manju od 1 kWh/kg, dok je praktična još višestruko manja, specifična energija benzina iznosi oko 9 kWh/kg [5]. Čak i kada se uzme prosječna iskoristivost automobila s benzinskim motorom od oko 20%, ostaje preko 1,8 kWh/kg iskoristive specifične energije. Dakle, s uračunatim gubicima zbog neefikasnosti vozila i dalje u slučaju motora s unutarnjim izgaranjem preostaje veća specifična energija nego što postoji maksimalna teorijska kod baterijskih sustava.

Važan parametar baterije još je i energetska gustoća, koja se izražava kao teorijska energija baterije po jedinici volumena baterije te se obično izražava u Wh/L ili Wh/cm³. Budući da sva prijenosna tehnologija poput pametnih telefona, kamera i slično koristi baterije, važan je volumen baterije. Na slici 11 možemo vidjeti specifične energije i gustoće pojedinih tipova baterija. Ovakav prikaz ilustrira da vrijednosti sustava variraju ovisno o uvjetima. Od baterije

je uvijek poželjno da ima što veću specifičnu energiju i energijsku gustoću pa na temelju slike 11 možemo shvatiti zašto litij – ionske baterije u novije vrijeme prevladavaju u električnim i hibridnim automobilima, ali i u raznim prijenosnim elektroničkim uređajima.



Slika 11: Prikaz domena vrijednosti energijske gustoće i specifične energije za razne tipove baterija [1]

iii) Energetska efikasnost

Gubici energije tokom pražnjenja i punjenja baterije se manifestiraju kao gubici napona. Tako efikasnost možemo definirati kao omjer radnog i teorijskog napona (vrijednost elektromotorne sile) [2]. Tokom pražnjenja baterije vrijedi sljedeći izraz za njezinu efikasnost:

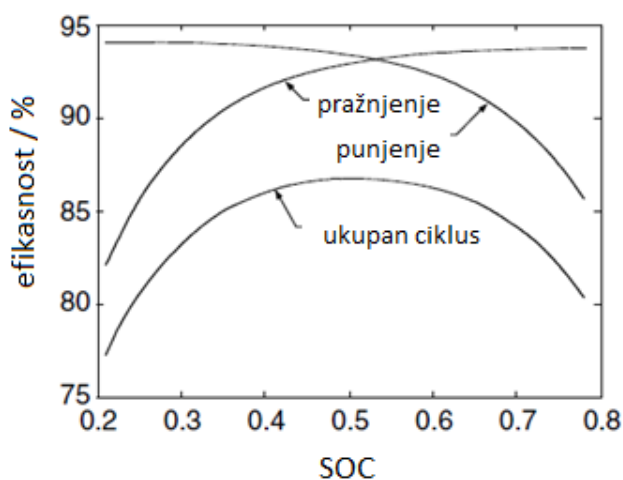
$$\eta = \frac{V}{V_0} \quad (3.22)$$

Tijekom punjenja vrijedi:

$$\eta = \frac{V_0}{V} \quad (3.23)$$

To nam govori da je vrijednost napona izvora veća od napona koji daje elektrokemijska reakcija tijekom punjenja, odnosno manji tijekom pražnjenja što za implikaciju ima da se ipak ne radi o potpuno reverzibilnom procesu, kao što bi bio slučaj za idealan izvor, što se slaže s definicijom izvora elektromotorne sile iz ranijeg dijela.

Efikasnost u odnosu na stanje napunjenosti (SoC) možemo vidjeti na slici 12. Kao što je ranije spomenuto, tijekom pražnjenja napon je sve manji dok ne dođe do krajnje (cut – off) vrijednosti, a zbog toga je efikasnost sve manja tokom pražnjenja pošto se gubici napona povećavaju. Tijekom punjenja vidimo da dolazi do pada efikasnosti zbog toga što je napon elektrolize (punjenja) veći od napona članka.



Slika 12: Promjena efikasnosti baterije u odnosu na stanje napunjenosti [2]

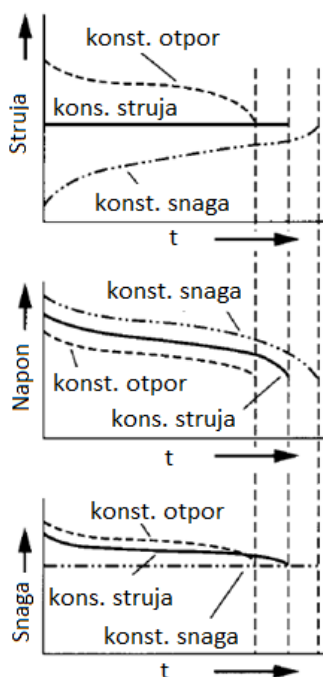
Vidimo da je za potpuni ciklus maksimum efikasnosti pri srednjoj vrijednosti SoC – a pa bi baterije električnog i hibridnog električnog vozila trebalo održavati što više oko te vrijednosti tako da ne dolazi do porasta temperature prilikom energetske gubitaka, budući da visoke temperature imaju negativan utjecaj na bateriju.

3.2.5 Pražnjenje baterije

Možemo promatrati tri režima pražnjenja baterije i to pri: konstantnoj struji, konstantnom otporu ili konstantnoj snazi. Za svaku od ove tri vrste, struje pražnjenja će biti drugačije, kao i vrijeme potrebno da se dođe do iste točke pražnjenja. Kod pražnjenja s konstantnim otporom se struja mijenja proporcionalno s promjenom radnog napona baterije.

Kod pražnjenja s konstantnom snagom struja se mijenja obrnuto proporcionalno s promjenom radnog napona, ne bi li snaga ostala ista ($P = VI$).

Promotrit ćemo utjecaj načina pražnjenja baterije u slučaju kada je izlazna snaga jednaka za svaki od ta tri načina na kraju pražnjenja, budući da je to zahtjev koji je primjenjiv u realnim situacijama jer većina elektroničkih uređaja zahtijevaju određenu snagu ne bi li imali deklarirane performanse. Za svaki mod je izabrano opterećenje strujnog kruga takvo da na kraju pražnjenja bude jednaka izlazna snaga, dok je tokom pražnjenja izlazna snaga veća ili jednaka deklariranoj snazi potrošača. Promjenu struje pražnjenja i radnog napona u vremenu vidimo na slici 13. Vidimo da je u režimu s konstantnim otporom potrošača, struja najveća u početku, ali brzo pada s padom napona, isto kao i snaga. Ta velika struja pražnjena u početku, veća nego što je zahtjev potrošača, je uzrok najbržem izboju baterije od moguća tri režima pražnjenja. Najdulji vijek baterije se postiže u modu s konstantnom snagom gdje je struja pražnjenja najmanja u početku i zatim raste obrnuto proporcionalno s promjenom napona. Kod načina sa stalnom strujom pražnjenja, treba odabrati takvu vrijednost struje da u trenutku pražnjenja kada napon dolazi do krajnje (cut – off) vrijednosti, snaga koju izvor daje potrošaču bude jednaka deklariranoj snazi. Takav način pražnjenja nam daje vijek trajanja koji je između već spomenuta dva načina.



Slika 13: Promjena struje, napona i snage u vremenu za različite načine pražnjenja baterije [1]

3.3. Vrste baterija

Danas postoji mnogo vrsta sekundarnih baterija, zasnovanih na različitim materijalima, ali ovdje ćemo spomenuti samo one vrste koje su relevantne u kontekstu električnih automobila. Od sekundarnih baterija, danas su najviše upotrebljavane olovno – kiselinske baterije i to zato što su upotrebljavane kao automobilski akumulatori.

Uz olovne baterije koje koriste sumpornu kiselinu kao elektrolit, postoji kategorija baterija s lužnatim otopinama. Budući da lužnati elektrolit dopušta samo prijenos kisika ili hidroksidnih iona tijekom punjenja ili pražnjenja, koncentracija elektrolita se ne mijenja punjenjem ni pražnjenjem ove vrste baterije [1]. Tu spadaju baterije bazirane na niklu i litiju. Među onima baziranim na niklu su nikal – kadmij, nikal – željezo, nikal – cink i nikal – metal hidridne baterije, a od njih se za električna vozila koriste nikal – kadmijske i nikal – metal hidridne baterije. Nikal – cink baterije imaju veću specifičnu energiju od nikal – kadmiskih i najveći nominalni napon ćelije, ali nisu našle primjenu u električnim vozilima jer ne mogu podnijeti puno ciklusa punjenja i pražnjenja – dok NiCd baterije mogu podnijeti oko 2000 ciklusa, NiZn mogu tek oko 300.

Litij dopušta visoke teorijske napone ćelije te ima malu molarnu masu, što omogućava baterijama temeljim na tom materijalu visoke specifične energije. Od litijski baziranih baterija najviše se koriste litij – ionske baterije koje su ujedno i najrasprostranjenije danas uz olovne, a osim kod električnih i hibridnih električnih automobila ova vrsta baterije se koristi kod gotove sve prijenosne elektronike.

3.3.1 Olovne baterije

Olovno – kiselinske baterije su prve sekundarne baterije koje su se koristile u električnim vozilima još u 18. stoljeću, a i danas su fundamentalno iste kao tada, uz tu razliku što se uspio poboljšati kapacitet i energetska gustoća korištenjem raznih tehnika. Iako ima puno manju specifičnu energiju od NiMH i litij – ionskih baterija, i dalje su veoma zastupljene, ponajviše zbog niske cijene. Otkad je Planté izumio ovu vrstu baterije, ostala je do danas zastupljena kao automobilski akumulator, zbog čega je ovo još uvijek baterija s vodećim tržišnim udjelom [42]. Osim kao akumulatori, olovno – kiselinske baterije imaju i drugu široku industrijsku primjenu.

Tako se koriste kod poljoprivrednih vozila, dizelskih lokomotiva pa sve do telekomunikacijskih sustava te pričuvnih izvora energije u slučaju nužde.

Treba navesti da postoje i potencijalne opasnosti pri korištenju ove vrste baterije kod vozila zbog toga što sadrži sumpornu kiselinu, a također ispušta i vodik H_2 prilikom samopražnjenja, koji je zapaljiv. Osim toga problem su i emisije olova, koje se događaju prilikom proizvodnog procesa baterija te u slučaju automobilskih nesreća i odlaganja otpada.

3.3.2 Nikal – kadmijske baterije

Ova vrsta baterija, kao i olovne baterije, ima primjenu kod industrijskih vozila, a koristi se i za pokretanje dizelskih motora. Za pozitivnu elektrodu koristi nikal oksihidroksid ($NiOOH$) dok se za negativnu katodu koristi kadmij. Ove baterije su stekle popularnost zbog visoke specifične snage (teorijska snaga baterije po jedinici mase baterije), životnog vijeka od preko 2000 ciklusa punjenja i pražnjenja, otpornosti na mehanička oštećenja, mogućnosti brzog punjenja, širokog raspona radne temperature – između $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ te niskog samopražnjenja.

Mane ove vrste baterije su nizak nominalni napon (približna vrijednost elektromotorne sile izvora) – tako nominalni napon ćelije ove vrste baterije iznosi između 1,2 i 1,3 V [5], dok ta vrijednost za olovno – kiselinske baterije iznosi 2 V. Iz tog razloga je potrebno spajati više takvih ćelija u seriju ne bi li se dobio traženi nominalni napon baterije, što dodatno utječe na porast cijene kao i dimenzije, a uz to je kadmij već inicijalno skuplji od olova. Ipak, treba spomenuti i da NiCd baterije imaju višestruko dulji životni vijek od olovnih. Najveća mana ove vrste baterija su štetnost kadmija za okoliš i njegova kancerogenost.

Ova vrsta baterije je bila korištena i kod više komercijalno dostupnih modela električnih automobila, npr. Peugeot 106, Citroen AX, Mitsubishi EV i drugi.

3.3.3 Nikal – metal hidridne (NiMH) baterije

NiMH baterije se koriste od kraja 20. stoljeća, a za razliku od nikad – kadmijskih baterija, za negativnu elektrodu koriste vodik apsorbiran u metalnu leguru. Pritom se koriste legure lantana i nikla te legure koje sadržavaju titan i cirkonij. Baterije ovog tipa imaju veću specifičnu energiju i energetska gustoću od NiCd baterija, odnosno od svih baterija baziranih na niklu. Osim toga, nema velikih padova napona tokom pražnjenja i ima mogućnost brzog punjenja. Još jedna prednost ove vrste baterija je sposobnost da izdrži iznimno puno ciklusa

punjenja i pražnjenja i to preko milijun ciklusa, za DoD do 10% [9], a uz navedeno imaju i širok temperaturni raspon. Važno je spomenuti i da nema štetnog kadmija, što čini NiMH baterije ekološki prihvatljivijima i zdravstveno sigurnijima. Zbog toga, u zadnje vrijeme baterije ovog tipa sve više zamjenjuju NiCd baterije te nalaze primjenu u hibridnim električnim vozilima.

Razlog zašto se ovaj tip baterije koristi više kod hibridnih nego kod baterijskih električnih vozila je što je za taj tip vozila bitnija karakteristika baterije specifična snaga, nego specifična energija, budući da je primarna svrha hibridnih električnih vozila smanjenje potrošnje goriva i posljedično emisije stakleničkih plinova. Zato kod hibridnih električnih vozila, manja specifična energija NiMH baterije u odnosu na litij – ionske baterije ne predstavlja problem. Tako NiMH baterije koristi jedan od najpoznatijih hibrida – Toyota Prius, a i mnogi drugi proizvođači poput Honde, BMW – a i Mercedesa koriste ovaj tip baterije kod svojih inačica hibridnog električnog vozila.

3.3.4 Litij – ionske baterije

Kao što je ranije spomenuto, gotovo sva potrošačka elektronika koristi baterije ovog tipa, a također i svi noviji električni automobili. Zbog visoke specifične energije, koja je i višestruko veća od nikal – kadmijevskih, a pogotovo olovniha baterija te zbog dugog životnog vijeka – oko 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja, za bateriju ove vrste se odlučuju gotovo svi proizvođači. To uključuje i kompaniju Tesla, koja je među najzaslužnijima za popularizaciju električnih automobila pa tako na primjer njihovi aktualni modeli Model S i Model X koriste litij – ionske baterije [27] [28], ali također i drugi automobili te kompanije, počevši od prvog automobila koji su predstavili, a koji je već spomenut ranije u radu.

Mnogi današnji električni automobili imaju status „superautomobila“ zbog performansi koje postižu, kao što su ubrzanje i maksimalna brzina vozila. Ovdje treba spomenuti hrvatski superaautomobil tvrtke Rimac Automobili i njihov model c_two. To je potpuno električni automobil koji također koristi litij – ionske baterije bazirane na manganu i niklu. Baterija se sastoji od 6960 ćelija što daje maksimalan izlazni napon od 720 V [29].

Budući da kod električnih prevladavaju automobila litij – ionske baterije te gotovo svi električni automobili unazad nekoliko godina do danas koriste tu tehnologiju baterije, a i u

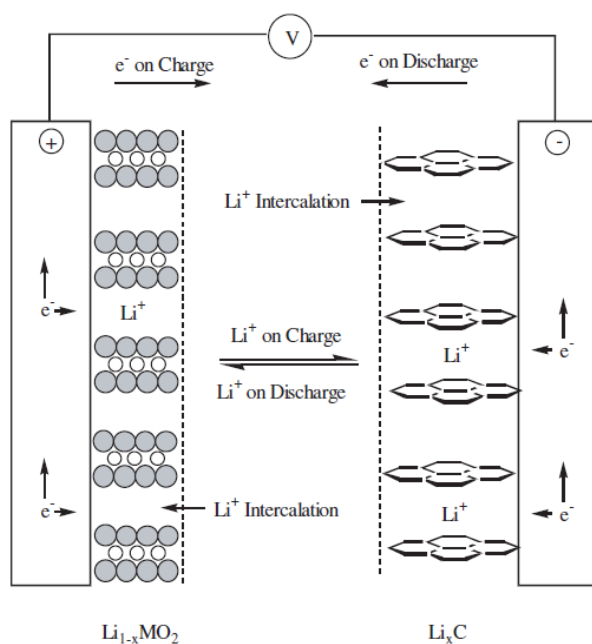
skoroj budućnosti će također, još će se detaljnije razložiti njihove karakteristike i princip rada u nastavku rada.

4. Litij – ionske baterije

4.1 Općenite karakteristike

Kod punjenja ili pražnjenja litij – ionske baterije, pozitivni se ioni litija, Li^+ izmjenjuju između elektroda ćelije, gdje se za materijal katode često koriste metalni oksidi slojevite strukture poput litij – kobalt – oksida (LiCoO_2), a za negativnu elektrodu se često koristi također slojeviti grafit.

Prilikom punjenja ili pražnjenja baterije dolazi do premještanja iona litija između slojeva materijala anode i katode, kao što je prikazano na slici 14. Tokom punjenja, dolazi do deinterkalacije iona litija iz katode koji se potom interkaliraju u rešetku anode. Za vrijeme pražnjenja se događa isto u suprotnom smjeru. Prilikom punjenja i pražnjenja broj elektrona koji se prenosi preko vanjskog kruga, odgovara broju iona litija koji se prenose kroz elektrolit između elektroda.



Slika 14: Princip rada litij - ionske baterije [1]

Dok su prve litij – ionske baterije za metalni oksid koristile kobalt, kasnije su se razvile još mnoge druge, na primjer manganske (LMO), željezo – fosfat (LFP), litij – polimerske i nikal – mangan – kobalt (NMC) baterije, a od njih najviše obećavaju LMO i LFP za primjenu kod

električnih automobila, budući da imaju nižu cijenu proizvodnje od onih s kobaltom. Za primjer, za vrijeme Olimpijskih igara u Peking, 50 električnih autobusa je koristilo upravo litij – ionske baterije LMO tipa [7]. Kao elektrolit kod ove vrste baterija se koriste otapala za litijeve soli (npr. LiPF_6 , LiBF_4 , ...) poput etilen karbonata, propilen karbonata i drugih. Da ne bi došlo do kontakta elektroda, koristi se separator, a pritom se kod ove vrste baterija u tu svrhu koristi polietilenska te polipropilenska membrana.

Primjer reakcije možemo pokazati za LMO bateriju: Na anodi tijekom pražnjenja dolazi do oksidacije, elektroni s nje prelaze na katodu, a ioni prelaze iz međusloja ugljika na katodu u međuslojeve mangan oksida:

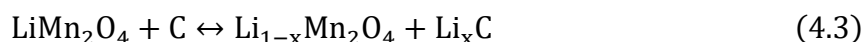


Na katodi prilikom pražnjenja dolazi do redukcije, odnosno na katodu dolaze elektroni iz anode preko vanjskog kruga te se kombiniraju s ionima litija i ugljikom:



Vidimo da su reakcija reverzibilne, odnosno kod punjenja vrijede gornje reakcije u suprotnom smjeru.

Ukupna reakcija za ovakvu vrstu baterije je sljedeća:



U ovom dijelu još možemo spomenuti oblike ćelija koji se koriste za litij – ionske baterije kod vozila. To su cilindrični, prizmatični i vrećasti oblici ćelije, a ćelije obično dolaze i s dodatnim sigurnosnim dijelovima, poput onog za kontrolu punjenja.

Prednosti litij – ionskih baterija, zbog kojih su trenutno prvi izbor za baterijska električna vozila, uključuju visoku specifičnu energiju i energetska gustoću, a to omogućava uštedu na masi i volumenu do 70% u odnosu na olovne i NiMH baterije [11], nemaju velik iznos samopražnjenja, rade u velikom temperaturnom rasponu te mogu izdržati preko 1000 ciklusa punjenja i pražnjenja.

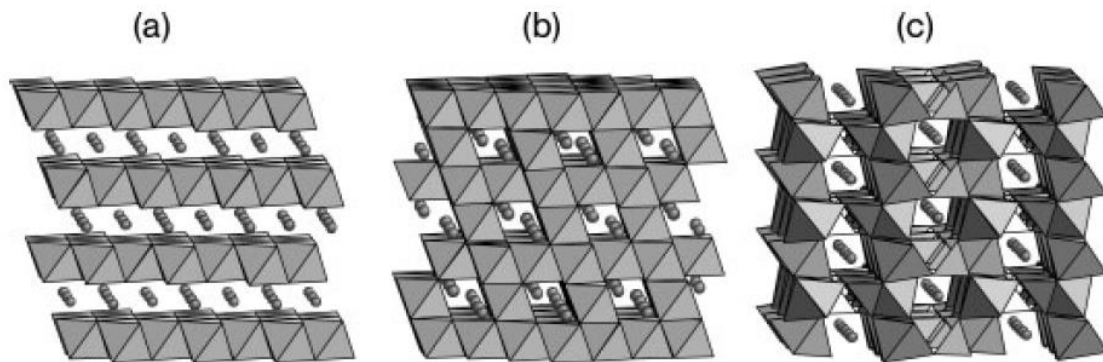
Mane uključuju degradaciju kada se napon ćelije spusti ispod 2 V uslijed pražnjenja, činjenicu da nije kemijski riješeno pitanje prepunjavanja kao kod nekih vrsta baterija, te

nepovratno gubljenje kapaciteta baterija pri izloženosti visokim temperaturama (iznad 65 °C) [1].

4.2 Katode litij – ionskih baterija

Kako je već spomenuto, prve litij – ionske baterije su imale katode izrađene od LiCoO_2 , ali taj materijal je preskup za proizvodnju, a uz to ta vrsta baterija je bila najmanje sigurna za korištenje, u odnosu na druge litij – ionske baterije. Osim toga, iako su se razvojem drugih vrsta baterija otklanjali problemi vezani uz sigurnost, a i cijena je bila manja, i dalje se nisu u potpunosti zadovoljavali svi kriteriji postavljeni za baterije električnih vozila. Ti zahtjevi uključuju da reakcija s litijem ima veliku slobodnu energiju, mogućnost prihvatanja velike količine litija i to bez strukturalnih promjena materijala, netopivost u elektrolitu te nisku cijenu materijala i sinteze. Osim toga, prilikom punjenja, odnosno pražnjenja katoda prima, odnosno otpušta elektrone pa zbog toga postoji zahtjev za velikom vodljivošću elektrona i litijevih kationa. Da bi se zadovoljili svi navedeni zahtjevi obično se koristi kombinacija više materijala za katodu te je zato popularna NMC vrsta baterija, od koje se često za električna vozila koristi $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Uz tu vrstu, za katodu baterija za električna vozila se koriste još i one LFP tipa, konkretno LiFePO_4 .

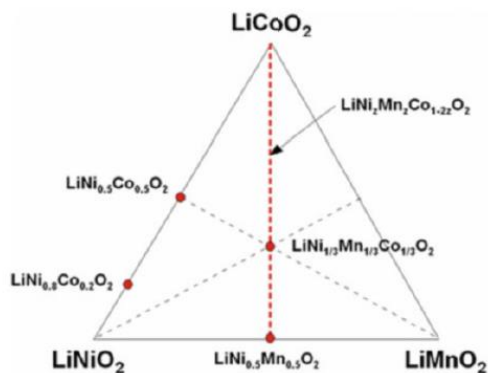
Materijali katode se mogu dijeliti na temelju njihove strukture. Tako postoje slojeviti, dvodimenzionalni materijali što uključuje materijale poput spomenuti LiCoO_2 i $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, odnosno općenito svi $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ materijali spadaju u tu kategoriju. Uz slojevite, postoje i materijali trodimenzionalne strukture gdje spada već ranije spomenuti LiMn_2O_4 koji je materijal spinelne strukture, odnosno općenitije $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, gdje je $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}$. Uz navedene postoje još i materijali olivinske strukture koje od ranije spomenutih materijala, predstavlja LiFePO_4 , a općenito u slučaju katoda su to materijali tipa LiMPO_4 , gdje je $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Prikaz spomenutih struktura vidimo na slici 15.



Slika 15: Prikaz slojevite (a), spinelne (b) te olivinske (c) strukture [13]

4.2.1 Slojeviti materijali za katode ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$)

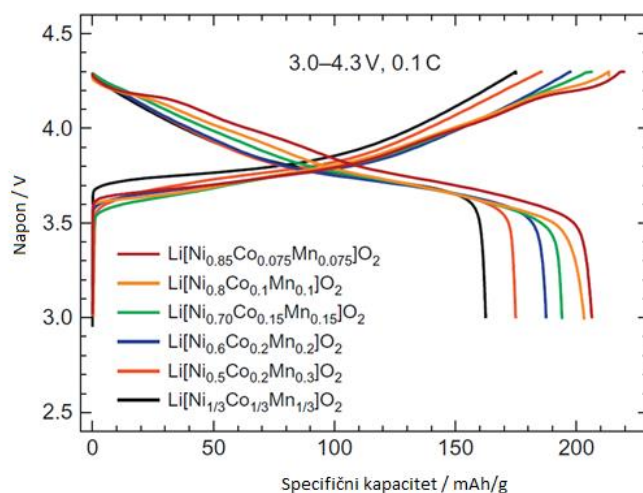
Od dvodimenzionalnih materijala za katodu litij – ionske baterije ćemo proučiti $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ materijale, koji se mogu smatrati čvrstom otopinom materijala LiMO_2 , gdje je $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$.



Slika 16: Dijagram čvrste otopine LiMO_2 [11]

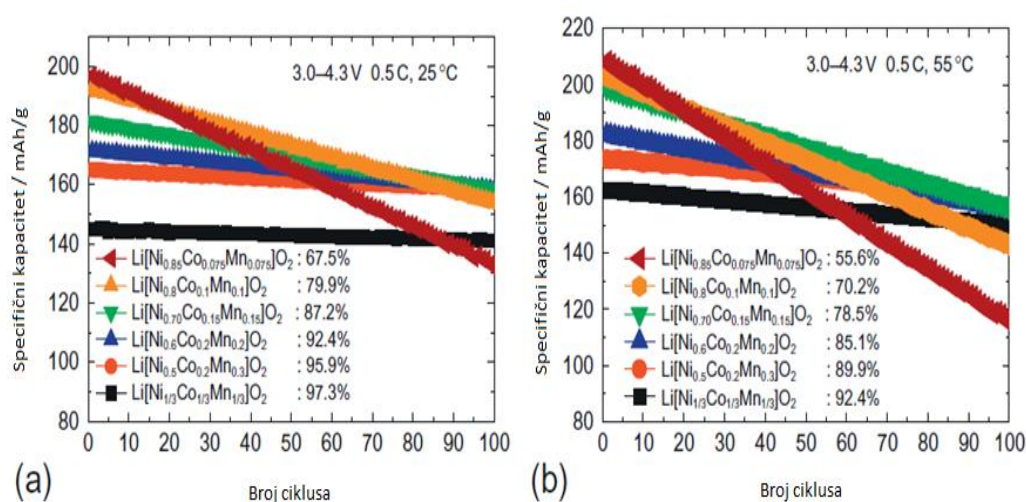
Kompozicijom ova tri metala možemo dobiti različita svojstva baterije po pitanju specifičnog kapaciteta, temperaturne stabilnosti i drugih karakteristika. Tako npr. nikal daje veliki kapacitet, ali lošiju termičku stabilnost te manji kapacitet nakon određenog broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Mangan daje niži kapacitet, ali je dobar po pitanju sigurnosti i ne dolazi do značajnije degradacije nakon više ciklusa punjenja i pražnjenja baterije. Potrebno je pronaći kombinaciju

materijala tako da se ostvare optimalna svojstva, kombinirajući poželjne karakteristike različitih materijala.



Slika 17: Punjenje/pražnjenje litij - ionske baterije s katodom od $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ za različite koncentracije pojedinih metala [9]

Na slici 17 možemo vidjeti, kako je i ranije rečeno, da kompozicija s najviše nikla ($LiNi_{0.85}Mn_{0.075}Co_{0.075}O_2$) daje najveći kapacitet baterije pri istim uvjetima pražnjenja. No, iako daje najveći kapacitet, ovakva kombinacija nije dobra u praksi zato što nakon određenog broja ciklusa dolazi do degradacije i gubi se velik postotak početnog kapaciteta baterije, a to je pogotovo izraženo nakon većeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja pri višim temperaturama.



Slika 18: Ovisnost kapaciteta baterije o broju ciklusa punjenja i pražnjenja [9]

Navedeno možemo vidjeti na slici 18, gdje se vidi da je najveći pad kapaciteta u slučaju najveće količine nikla u kompozitnom materijalu, gdje je već nakon 100 ciklusa, početni kapacitet pao gotovo za 50%.

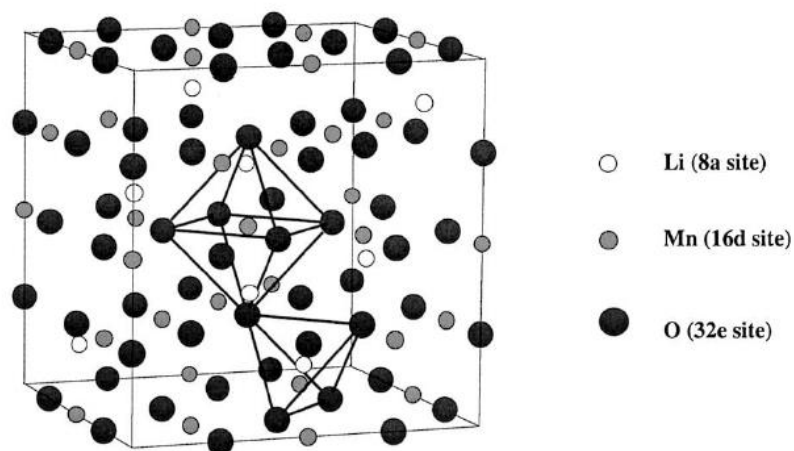
Pad kapaciteta nakon određenog broja ciklusa se pripisuje degradaciji površinskog sloja čestica povećavanjem količine nikla. Eksperimentalno se pokazalo da nakon određenog broja ciklusa, za $x = 0,85$ u $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, dolazi do promjene strukture površinskog sloja čestica koje prelaze iz slojevite u spinelnu strukturu i to većina njih. Već za $x = 0,6$ dolazi do manje degradacije površinskog sloja, a iako neke čestice i dalje mijenjaju fazu, većina zadržava slojevit, 2D strukturu, dok za $x = 1/3$ sve čestice zadržavaju početnu strukturu. Ovaj rezultat se objašnjava činjenicom da veće količine nikla utječu na strukturu ćelije, odnosno s većom količinom nikla dolazi do porasta volumena jedinične ćelije materijala. Te promjene utječu na fazne prijelaze iz slojevite u spinelnu strukturu materijala. Uz navedeno, bitna je i količina Mn^{4+} iona koji ne sudjeluju u redoks reakcijama dok $\text{Ni}^{2+/4+}$ i $\text{Co}^{3+/4+}$ sudjeluju [13], a za $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ gdje je $x \geq 0,5$ mangan je trovalentan, dok je za manje količine od toga četverovalentan. Osim toga, veća količina Mn^{4+} pozitivno utječe i na temperaturnu stabilnost.

4.2.2 Materijali spinelne strukture za katode

Spinelna struktura je dobila naziv po mineralu spinelu MgAl_2O_4 , a općenito materijali te strukture imaju oblik AB_2O_4 . Ovdje ćemo proučiti neka svojstva LiMn_2O_4 (LMO) koji spada u ovaj tip strukture. Spomenuti materijal kristalizira u kubnom kristalografskom sustavu s $\text{Fd}3\text{m}$ prostornom grupom. Općenito kod normalnih spinela oblika AB_2O_4 jedinična ćelija sadrži 32 iona kisika u gustom kubnom pakiranju (CCP), ioni A zauzimaju 1/8 tetraedarskih praznina, a ioni elementa B zauzimaju 1/2 oktaedarskih praznina. Tako uz 32 iona kisika, jedinična ćelija LMO sadrži 8 iona litija na tetraedarskim položajima te 16 iona mangana na oktaedarskim položajima. Prikaz takve ćelije možemo vidjeti na slici 19. Budući da kation mangana u oktaedarskom okruženju dijeli bridove s drugim oktaedrima, to čini dovoljno čvrstu strukturu da prilikom umetanja, odnosno izvlačenja litija ne dođe do raspada.

Interkaliranje i deinterkaliranje litija se može odvijati umetanjem ili odvođenjem litija iz tetraedarske ili oktaedarske strukture unutar ćelije. Interkalacijom, odnosno deinterkalacijom iz tetraedarske strukture, ne mijenja se struktura jedinične ćelije, dok u slučaju oktaedarske

strukture dolazi do promjene strukture jedinične ćelije iz kubne u tetragonsku, ukoliko se umeće više od 1 iona litija po ionu mangana [9].



Slika 19: Jedinična ćelija materijala normalne spinele strukture [14]

Iako materijali spinelne strukture imaju niže specifične kapacitete od npr. LiCoO_2 slojevite katode, imaju niz prednosti poput niže cijene te činjenice da je mangan siguran i ekološki prihvatljiv. Sinteza LMO materijala je moguća na više načina, a neki od njih su sol – gel postupak, metoda precipitacije (taloženja), a uz to za dobivanje nanostrukture ovog materijala koristili su se postupci poput procesa izgaranja, dok su npr. nanocjevčice ovog materijala dobivene hidrotermalnom metodom gdje se koristio $\beta - \text{MnO}_2$ kao prekursor [11].

Budući da je jedna od mana ovog materijala veliki pad kapaciteta nakon određenog broja ciklusa punjenja i pražnjenja, čestice materijala se presvlače raznim oksidima, čime je izbjegnuto stvaranje jedinki polimera, pogotovo pri višim temperaturama. Spomenuta je mogućnost da se litij umeće (ili odvodi) u tetraedarske položaje, što se odvija pri približno 4 V, odnosno u oktoedarske što se odvija pri približno 3 V. Prelaskom iz kubne u tetragonsku strukturu dolazi do deformacije jedinične ćelije uslijed porasta volumena što negativno utječe na održavanje strukturnog integriteta prilikom ciklusa punjenja i pražnjenja te dolazi do naglog pada kapaciteta baterije. Iz tog razloga, ovaj LMO materijal se koristi pri naponu od 4 V, a ostvarivi specifični kapacitet je oko 120 mAh/g, dok je teorijski 140 mAh/g [14]. Ipak, ni u tom

slučaju baterija ne zadržava kapacitet nakon određenog broja ciklusa punjenja i pražnjenja, a pogotovo pri temperaturama iznad 50 °C.

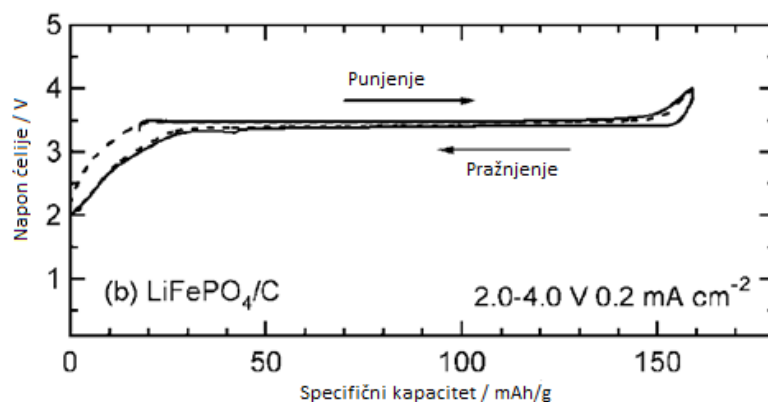
Kao razlozi opadanju kapaciteta navode se otapanje mangana u elektrolitu te formiranje tetragonskih struktura na površini materijala kao posljedica Jahn – Tellerovog efekta. Ovaj efekt se nastoji izbjeći povećanjem oksidacijskog stanja mangana (npr. povećanjem sadržaja kisika u materijalu) te korištenjem kompozitnih materijala oblika $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y$, gdje je M prijelazni metal poput kobalta, nikla i drugih.

4.2.3 Materijali olivinske strukture za katode

Materijali olivinske strukture, od kojih ćemo proučiti svojstva materijala LiFePO_4 , imaju niz prednosti kao što su ekološki prihvatljivi materijali, niska cijena, a jake polianionske veze uzrokuju stabilnost ovog materijala i pri visokim temperaturama. Teorijski specifični kapacitet iznosi 170 mAh/g za ovaj materijal, dok je teorijska specifična energija 560 mWh/g [9, 13]. Problem LiFePO_4 je slaba električna vodljivost što vodi do sporog procesa umetanja i vađenja litijevih iona iz olivinske strukture. Taj problem se rješava presvlačenjem materijala ugljičnim materijalima te spuštanjem reda veličine čestica. Tako je dvostrukim presvlačenjem ugljikom znatno povećana vodljivost i svojstva ovog materijala kao katode litij – ionske baterije.

Početno je željezo(III) fosfatu, FePO_4 dodana saharoza te grijanjem pri 500 °C dolazi do sloja ugljika na česticama fosfata. Željezo fosfat se miješa s Li_2CO_3 kao izvorom litija u LiFePO_4 , a tome se još dodaje i ugljik, u svrhu postizanja dvostruke presvlake. Takav proces daje sferne čestice reda veličine mikrometra, gdje primarne čestice imaju red veličine nanometra te oko sebe sloj ugljika. Ovakvim procesom, postiže se gotovo teorijska vrijednost specifičnog kapaciteta, ne dolazi do pada kapaciteta nakon velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja te materijal pokazuje vrlo dobru termičku stabilnost. Osim navedenih postupaka, za povećanje vodljivosti materijala se koristi još i supstitucijsko dopiranje pri čemu se željezu dodaju ioni različitih materijala, a time se uspjela povećati električna vodljivost materijala na red veličine 10^{-1} S/cm, dok prije dopiranja red veličine vodljivosti LiFePO_4 iznosi 10^{-9} S/cm [13].

Jedna od prednosti ovog materijala za katodu je pražnjenje pri približno konstantnom naponu, a to možemo vidjeti na slici 19.



Slika 20: Punjenje i pražnjenje baterije s materijalom olivinske strukture LiFePO_4 [13]

Činjenica da ova vrsta katode, uz navedena poboljšanja, i nakon više od 200 ciklusa punjenja i pražnjenja pri temperaturi od 60°C ima i dalje približno isti kapacitet kao na početku razlog je zašto je ova tehnologija primjenjiva za baterije električnih vozila.

4.3 Anode litij – ionskih baterija

Iako je bilo pokušaja da se kao anoda litijskih baterija koristi litij, zbog sigurnosnih razloga se ipak odustalo od tog pristupa. Tako su se počeli koristiti materijali zasnovani na ugljiku u koje se interkalira litij. O tome koji je ugljični materijal korišten će ovisiti svojstva baterije poput kapaciteta, radnog potencijala i ostalo. Idealno bi anoda trebala biti što je moguće lakša te imati sposobnost da pohrani što više litija. Također, važno je da potencijal anode u odnosu na Li^0/Li^+ bude što manji, budući da se teorijski napon ćelije određuje kao razlika potencijala anode i katode. Sljedeći zahtjevi na anodu, vrijede i za katodu baterije, a to su što bolja vodljivost iona litija i elektrona te ne smije doći do otapanja u elektrolitu ćelije. Naravno, trebala bi biti od ekološki prihvatljivog materijala, uz što nižu cijenu.

Većinu tih zahtjeva ispunjava grafit, a trenutno kao alternativa na tržištu postoje anode koje za materijal koriste kombinaciju kositra, kobalta i ugljika (Sn/Co/C), a imaju nižu cijenu od LiC_6 anoda. Trenutno se istražuju različiti materijali za anodu litij – ionske baterije što uključuje okside prijelaznih metala, silicijske anode i mnoge druge materijale.

4.3.1 Anode litij – ionskih baterija zasnovane na ugljiku

Danas se koriste dvije vrste ugljičnih materijala za anode litij – ionskih baterija i to su: grafit ili meki ugljik te amorfni ili tvrdi ugljik. Na potonjem je temeljena prva litij – ionska baterija, izrađena od Sonya 1991. godine [1, 11], koja je za materijal anode koristila koks.

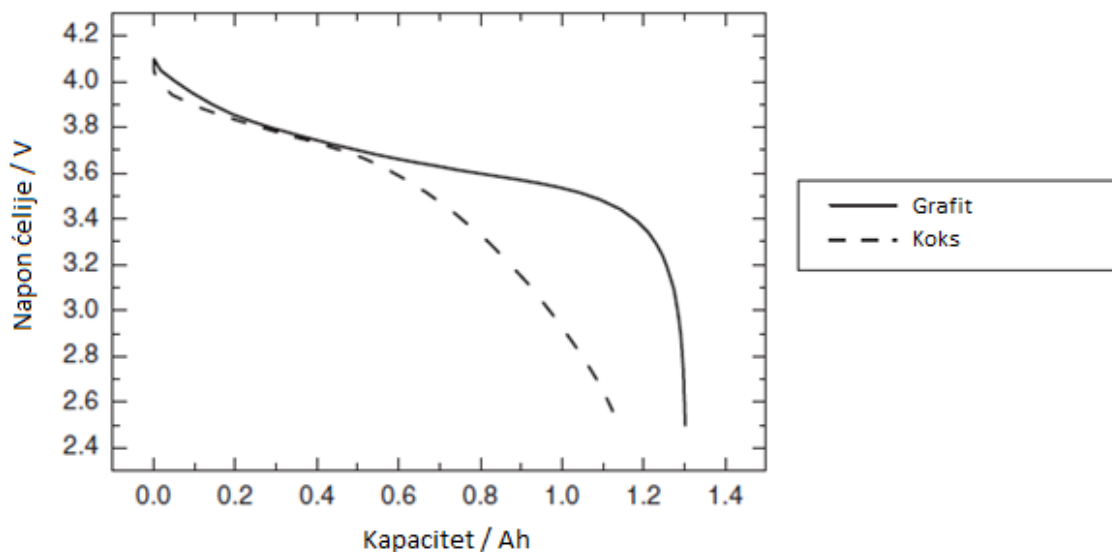
i) Tvrdi ugljik

Ova vrsta ugljika se dobiva termičkom obradom ostataka nafte pri temperaturi oko 1000 °C te ima raspon specifičnog kapaciteta između 200 i 900 mAh/g [9]. Početno je problem kod ove vrste ugljika bio što je zbog nasumične orijentacije grafenskih ploha bio usporen proces difuzije, ali korištenjem nano – poroznih tvrdih ugljika, taj problem je riješen. Tvrdi ugljik se koristi kao anoda kod baterija određenih električnih i hibridnih vozila, poput baterijskog električnog automobila Nissan Leaf.

ii) Meki ugljik

Meki ugljik se dobiva termičkom obradom ugljičnih materijala pri temperaturi od oko 3000 °C. Specifični kapacitet ovog materijala je između 350 i 370 mAh/g [9, 11], a potencijal u odnosu na litij je ispod 0,2 V. Dakle, vidimo da ovakva vrsta ugljika ispunjava neke od osnovnih zahtjeva postavljenih na materijale anode. Za povećanje specifičnog kapaciteta koristi se porozni ugljik koji zbog svoje strukture omogućava više prostora za pohranu iona litija. Tako je korištenjem ugljičnih nanoprstenova vanjskog radijusa od 20 nm omogućen specifični kapacitet od 1200 mAh/g pri struji pražnjenja od 0,4 A/g [11].

O izboru materijala anode će ovisiti pražnjenje baterije. Tako se izborom grafitnog materijala za anodu dobiva stabilnije pražnjenje, odnosno manji je iznos promjene napona u vremenu, zbog čega se postiže dulje vrijeme pražnjenja. Usporedbu za grafit i petrol koks možemo vidjeti na slici 21.



Slika 21: usporedba pražnjenja litij – ionske baterije za različite materijale anoda [1]

iii) Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice odlikuju visoka vodljivost i termička stabilnost, a na temelju koaksijalnih slojeva, dijele se na pojedinačne i višeslojne. Ovaj materijal nudi jako visoki teorijski specifični kapacitet koji iznosi preko 1100 mAh/g za jednoslojnu nanocjevčicu, a gotovo isti rezultat je i eksperimentalno postignut. Višeslojne nanocjevčice su postigle najviši specifični kapacitet, iznosa sličnog kao i jednoslojne, od 1100 mAh/g pri struji pražnjenja od 372 mA/g i to primjenom depozicije atomskog sloja za nanošenje Al_2O_3 na anodu što je omogućilo da ne dođe do dekompozicije elektrolita zbog tuneliranja elektrona.

Zbog poteškoća pri proizvodnji, podložnosti mehaničkom oštećenju (za višeslojne cjevčice) te visoke cijene ova tehnologija nije jako popularna. Trenutno se najviše pozornosti posvećuje pripremi materijala te njegovom obliku i dimenzijama, ne bi li se potpuno otklonili defekti i nečistoće što negativno utječe na specifični kapacitet.

iv) Grafen

Grafen se definira kao sloj grafita debljine jednog atoma. S više ploha grafena, može se postići veći specifični kapacitet nego kod grafita. To je posljedica toga što se ioni litija mogu apsorbirati s obje strane grafenske plohe u slučaju Li_2C_6 , dok u slučaju LiC_2 zbog zarobljavanja iona u benzenskim prstenima, teorijski kapacitet prelazi i 1100 mAh/g [11].

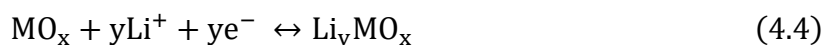
Problem s grafenom je brzo starenje, gdje nakon relativno malog broja ciklusa dolazi do pada kapaciteta. To se pripisuje spajanju grafenskih površina što ostavlja manje prostora za apsorpciju iona. Rješenje je pronađeno u dopiranju grafena s dušikom što je rezultiralo poroznim grafenom (engl. doped hierarchically porous graphene, DHPG). Baterija s ovakvom anodom može ostvariti toliko veliku specifičnu snagu da odgovara specifičnoj snazi superkondenzatora. Uz to, karakteristike uključuju i vijek od 3000 ciklusa punjenja i pražnjenja te viši temperaturni raspon. Dopiranjem dušikom, mijenja se sačasta struktura atoma grafena što pozitivno utječe da ne dođe do spajanja grafenskih površina.

4.3.2 Anode litij – ionskih baterija zasnovane na drugim materijalima

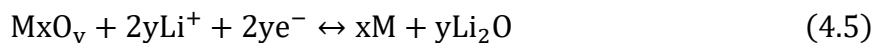
Iako se pretežno koristi ugljik kao materijal anode, istražuju se i drugi materijali, a za primjer ćemo uzeti anode s oksidom prijelaznog metala. Takve anode obično imaju veći potencijal u odnosu na Li^0/Li^+ nego anode bazirane na ugljičnim materijalima te niže specifične kapacitete, ali nude visoku stabilnost i sigurnosti pri korištenju. Na temelju mehanizma reakcije postoje dvije skupine oksida prijelaznih metala i to su mehanizam ugradnje gdje ne dolazi do strukturne promjene materijala u koji se ugrađuje, odnosno interkalira litij, te mehanizam pretvorbe [9].

Općeniti prikaz navedenih reakcija:

Reakcija ugradnje:



Reakcija pretvorbe:

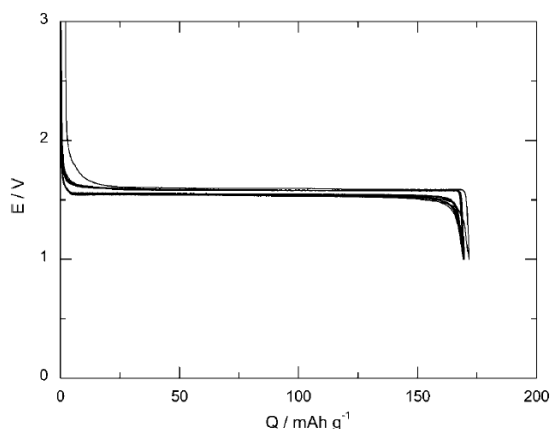


Pri čemu M u obje reakcije predstavlja prijelazne metale poput željeza, nikla, kobalta i drugih.

Zbog niske cijene, ekološki prihvatljivog materijala, visoke stabilnosti i specifične snage, svoju primjenu kao anode za baterije električnih automobila bi mogli pronaći oksidi titana, konkretnije materijali poput titanijevog dioksida, TiO_2 te $Li_4Ti_5O_{12}$. Tako titanijev dioksid, TiO_2 koji se pojavljuje u različitim kristalnim strukturama (polimorfima) u prirodi i to

kao: anatas, rutil, brokit, a postoje još i dodatne sintetičke kristalne strukture ovog materijala poput brokita, holandita i drugih. O kristalnoj strukturi materijala ovise i elektrokemijska svojstva tog materijala kao anode baterije. Najbolja elektrokemijska svojstva titanijev dioksid pokazuje u polimorfnom obliku anatasa u kojem slučaju ima teorijski specifični kapacitet 335 mAh/g, što je blizu teorijskog ograničenja specifičnog kapaciteta grafitu koje iznosi 372 mAh/g [11].

Unatoč dobrim karakteristikama, ova tehnologija je dosta skuplja od gore spomenute alternative temeljene na titanu, zbog čega se očekuje da će $Li_4Ti_5O_{12}$ naći ubrzo primjenu u komercijalno dostupnim električnim automobilima. Teorijski specifični kapacitet ovog materijala je 175 mAh/g [9] što je više no dvostruko manje od grafitne anode, ali ima niz karakteristika zbog kojih se sve više počinje koristiti. Glavna značajka $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) materijala za anodu je jako dobra stabilnost radnog napona pri pražnjenju pa tako uspijeva održati konstantan napon od oko 1,5 V što se može vidjeti na slici 22.



Slika 22: Pražnjenje baterije s anodom od LTO materijala [13]

Osim toga, LTO je jeftin, ne zagađuje okoliš, a zbog strukturne stabilnosti nema mehaničkog oštećenja materijala kod izmjene litija pri punjenju, odnosno pražnjenju. Također, treba spomenuti i da ovaj materijal dobro funkcionira i pri jako niskim temperaturama. Mana čistih LTO materijala je niska vodljivost, a zbog toga se koriste nanočestice ovog materijala uz porozne strukture ne bi li se povećala aktivna površina materijala. Osim spuštavanja reda veličina čestice korištenjem postupaka poput elektrotaloženja ili elektrodepozicije (engl. Electronic Spray Deposition, ESD), koriste se kompozitni materijali LTO – a i nekog drugog materijala

koji je dobar vodič, ili alternativno, anoda se obloži s materijalom dobre električne vodljivosti, npr. nekim ugljičnim materijalom. Uz navedeno, za poboljšanje vodljivosti se koristi i dopiranje LTO materijala.

4.4. Elektroliti litij – ionskih baterija

Uz elektrode i kućište, elektroliti su sastavni dijelovi baterije, a izbor elektrolita utječe na svojstva baterije kao što ćemo pokazati u ovom dijelu rada. Izbor elektrolita se ne radi isključivo na temelju svojstava pojedinih materijala, već se određuje na temelju elektroda ćelije. Od dobrog elektrolita se očekuju svojstva poput visoke fazne stabilnosti, što manje zapaljivosti, velike dostupnosti materijala koji je ujedno i netoksičan te ekološki prihvatljiv. Izuzetno bitno svojstvo elektrolita je da na uzrokuje koroziju komponenata baterije. Naravno, poželjno je da elektrolit ima što nižu cijenu. Postoji više vrsta elektrolita za litij – ionske baterije, a među njima su: tekući, polimerni, gel – polimerni te keramički elektroliti. Ovdje ćemo proći kroz neka osnovna svojstva tekućih i polimernih elektrolita.

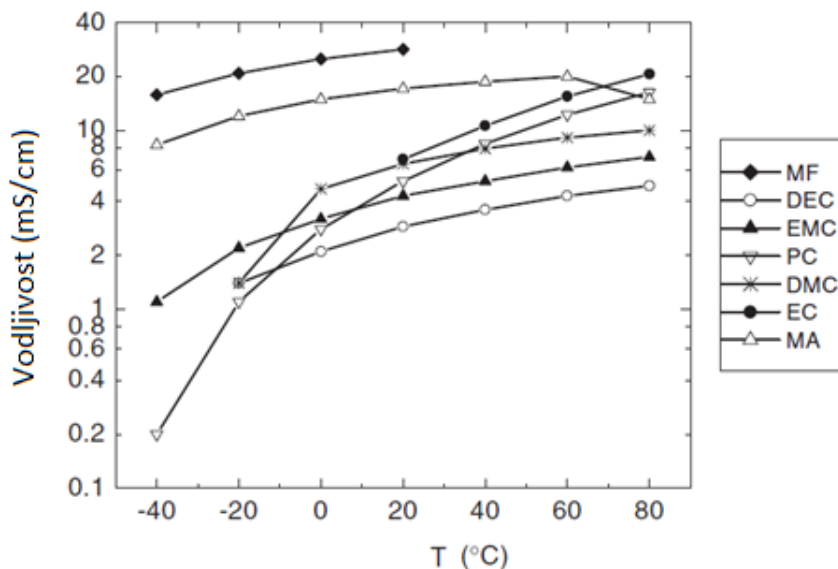
4.4.1 Tekući elektroliti litij – ionskih baterija

Tekući elektroliti se sastoje od otopina litijevih soli u organskim otapalima. Od otapala se očekuju svojstva poput visoke vodljivosti – poželjno između $3 \cdot 10^{-3}$ i $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm [43], visoke dielektričke konstante, što niže viskoznosti zbog boljeg prijenosa iona, što niže temperature prelaska u čvrstu vazuu, odnosno što više moguće temperature isparavanja te netoksičnosti. Naravno, kako je već rečeno, potrebna je i kompatibilnost s materijalima elektroda baterije. Tako se kao otapala koriste uglavnom razni karbonati poput propilen karbonata (PC), etilen karbonata (EC), dimetil karbonata (DMC), etil metil karbonata (EMC) te dietil karbonata (DEC).

Kao topive supstance se koriste razne litijeve soli poput litijevog heksafluorofosfata (LiPF_6), litijevog perklorata (LiClO_4), litijevog tetrafluorborata (LiBF_4) i drugih. Najčešće korištena sol u otopinama je LiPF_6 . Ova sol daje vodljivost $\sigma > 10^{-3}$ S/cm [1], a relativno je sigurna za korištenje te je termički stabilna. Još jedna prednost je relativno niska cijena. Mane uključuju to što se prilikom dekompozicije LiPF_6 u karbonatu, do koje dolazi pri temperaturama u rasponu od 200 °C do 350 °C, stvaraju fluorovodik, HF, ugljični dioksid, CO_2 te fosforov

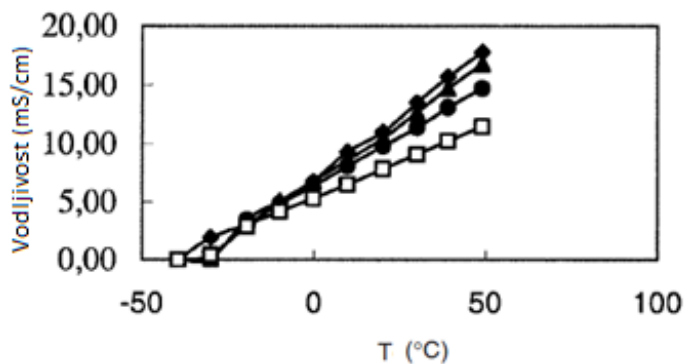
pentafluorid, PF_5 . Navedeni produkti dekompozicije litijevog heksafluorfosfata uzrokuju degradaciju baterije i njezin kraći životni vijek.

Dakle, vodljivost elektrolita ovisi o izboru otapala te topive soli. Vodljivosti različitih otapala s 1 M LiPF_6 prikazana su na slici 23.



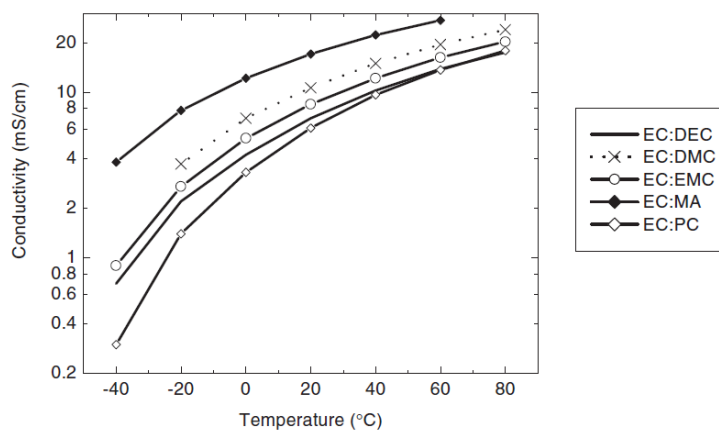
Slika 23: Ovisnost vodljivosti elektrolita o temperaturi za različita otapala [1]

Važno je, osim izbora otapala i soli, kolika je koncentracija soli u nekom otapalu. Tako možemo vidjeti na slici 24 da vodljivost elektrolita raste povećanjem koncentracije LiPF_6 u EMC otapalu.



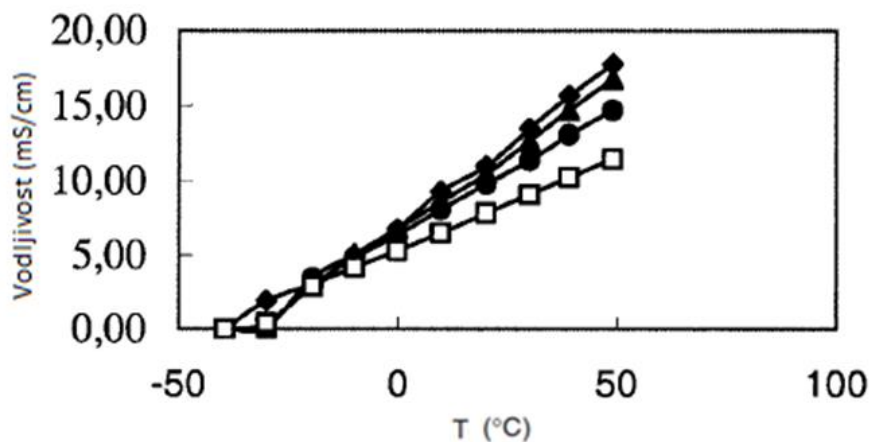
Slika 24: Ovisnost vodljivosti o temperaturi za različite koncentracije soli u otapalu; kvadrati označavaju 0,4 M LiPF_6 , krugovi 0,6 M LiPF_6 , trokuti 0,8 M LiPF_6 te rombovi 1 M LiPF_6 [14].

Nadalje, ne bi li se povećala vodljivost elektrolita u ćelijama se koristi više vrsta otapala tako da se iskoriste najbolja svojstva svake pojedine vrste. Primjer toga je etilen karbonat koji je pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju. Kombinacijom s drugim otapalima, može se sniziti temperatura zamrzavanja EC – a. Konkretno, kombinacijom etilen karbonata i dimetil karbonata, uz litijev heksafluorofosfat kao sol, otapalo je tekuće do temperature od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tako se mogu koristiti binarne mješavine, odnosno mješavine s 1:1 omjerom otapala te ternarne mješavine, koje sadrže tri vrste otapala. Vodljivost za binarne 1:1 mješavine gdje se koristi etilen karbonat u kombinaciji s drugim otapalima vidimo na slici 25. Kao sol je korišteno 1 M LiPF_6 . Iako kombinacija etilen karbonata i metil acetata daje najbolju vodljivost, zbog brzog pada kapaciteta se ta kombinacija ne koristi u praksi. Ipak, vidljiv je pomak u odnosu na korištenje jednog otapala, a osim vodljivosti poboljšana su i druga svojstva poput temperaturnog raspona elektrolita.



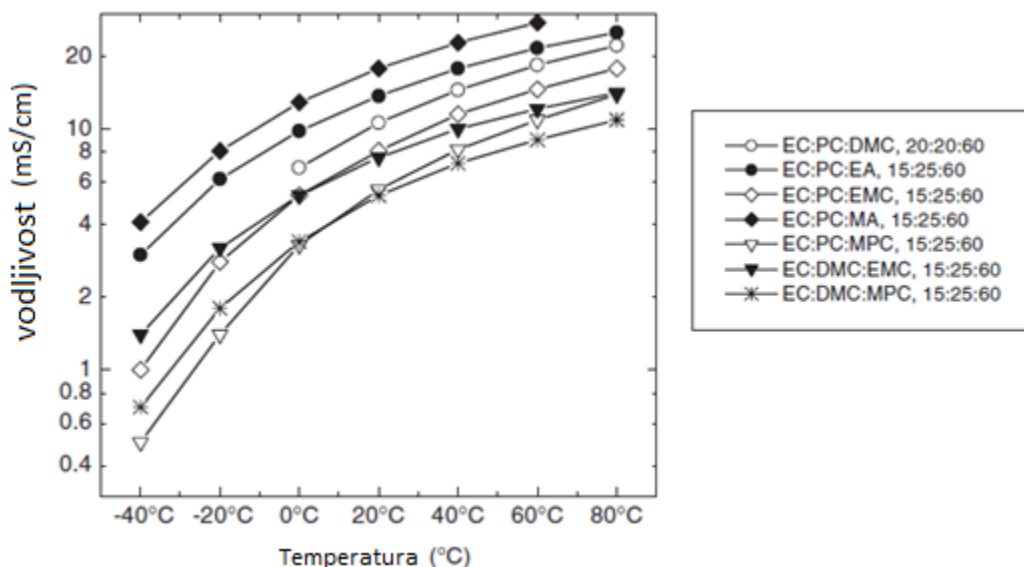
Slika 25: Ovisnost vodljivosti elektrolita o temperaturi za razne binarne mješavine otapala [1]

Osim toga, i kod kombinacije otapala vrijedi ovisnost vodljivosti o koncentraciji soli u otapalu, što je prikazano na slici 26 za različite koncentracije LiPF_6 soli u binarnoj mješavini EC:DMC. Posebno dobra svojstva daje kombinacija otapala EC:EMC, koja čak i pri vrlo niskim temperaturama pokazuje dobru vodljivost, nema velikog gubljenja kapaciteta baterije, a važno je i naglasiti da kod te mješavine, iako postoji razlika u vodljivosti za različite koncentracije soli, ona nije velika između koncentracija 0,6 M i 1 M LiPF_6 što omogućava nižu cijenu elektrolita uz slične performanse [1, 14].



Slika 26: Ovisnost vodljivosti elektrolita o temperaturi za različite koncentracije soli u otapalu; kvadrati označavaju 0,4 M LiPF_6 , krugovi 0,6 M LiPF_6 , trokuti 0,8 M LiPF_6 te rombovi 1 M LiPF_6 [14].

Za daljnje poboljšanje vodljivosti elektrolita pri širokom rasponu temperatura, koriste se ternarne mješavine. Od mješavina tog tipa treba spomenuti PC:DC:EMC za koju je približno ista vodljivost pri cijelom rasponu temperatura za koncentracije između 0,6 M i 1 M soli LiPF_6 , a takvo svojstvo omogućuje nižu cijenu elektrolita, kao što je već spomenuto kod binarne mješavine otapala. Ovisnost vodljivosti o temperaturi, prikazana je na slici 27, gdje možemo vidjeti da je za više različitih mješavina postignuta vodljivost iznad $1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ pri temperaturi od -40°C , čime je zadovoljen jedan od osnovnih uvjeta za elektrolite i to već pri izrazito niskim temperaturama.



Slika 27: Ovisnost vodljivosti o temperaturi za ternarne mješavine otapala elektrolita s 1 M $LiPF_6$ [1]

Problemi kod tekućih elektrolita su ponajprije sigurnosne prirode. Tekuća organska otapala koja se koriste kod takvih elektrolita su sklona zapaljenju, a uz to nema zaštite za prepunjavanje baterije te može doći do curenja elektrolita u slučaju mehaničkih oštećenja. Takvi problemi posebno dolaze do izražaja kod električnih vozila gdje se koriste velike litij – ionske baterije, a u slučaju nezgode može doći do njihove eksplozije. Osim toga, zbog moguće nekompatibilnosti između elektrolita i elektroda i baterije može doći do degradacije baterije nakon određenog broja ciklusa.

4.4.2 Polimerni elektroliti litij – ionskih baterija

Najveća prednost polimernih elektrolita u odnosu na one tekućeg tipa je povećana sigurnost. Kod ovog tipa elektrolita, za razliku od tekućih, zagrijavanje nije problem. Jedini zahtjev po pitanju termičkih uvjeta je da radna temperatura bude iznad 60 °C [44] jer ispod te temperature dolazi do kristalizacije, dok je gornja temperaturna granica viša nego kod tekućih elektrolita. Mane u odnosu na tekuće elektrolite su lošija ionska vodljivost, brži gubitak početnog kapaciteta te viša cijena. Temelje za korištenje ove vrste elektrolita su postavili Wright i suradnici kada su pokazali da je moguć prijenos iona polimerima baziranim na poli (etilen oksidu) (PEO). Od polimernih elektrolita, ovdje ćemo proučiti temeljna svojstva čvrstih polimernih te gel – polimernih elektrolita.

Čvrsti polimerni elektroliti ne sadrže tekuća organska otapala, već se otapanje litijevih soli vrši u čvrstoj polimernoj matrici. Zbog toga što nema tekućih dijelova, ova vrsta elektrolita je vrlo sigurna, a prednost je i geometrijska fleksibilnost materijala, što omogućava baterije različitih oblika i dimenzija. Problem ovog tipa elektrolita je niska vodljivost – na primjer, Wrightov čvrsti elektrolit baziran na PEO ima ionsku vodljivost reda veličine 10^{-8} S/cm [44]. Gel – polimerni elektroliti imaju svojstva i čvrste i tekuće faze, a postižu veće vodljivosti od čvrstih polimernih elektrolita.

Zahtjevi za prihvatljive polimerne elektrolite su slični kao i za tekuće. Ponajprije je bitna dobra ionska vodljivost, pri čemu se očekuje vodljivost reda veličine 10^{-3} S/cm pri sobnoj temperaturi. Osim vodljivosti, postavlja se i zahtjev na prijenosni broj iona koji je definiran kao omjer struje iona i ukupne električne struje kroz ćeliju. Za što bolji polimerni elektrolit, prijenosni broj kationa bi trebao težiti prema 1, odnosno za gotovo cijelu ionsku vodljivost bi trebao biti zadužen kation. Uz navedeno, očekuju se dobra elektrokemijska i termička stabilnost te mehanička snaga materijala.

i) Čvrsti polimerni elektroliti

Čvrsti polimerni elektroliti se dobivaju otapanjem polimera i litijevih soli u određenom otapalu, a homogenom smjesom te otopine se prevlači politetrafluoretilen (PTFE) [44]. Slobodni ioni koji se gibaju ćelijom se dobivaju otapanjem litijevih soli u polimernoj matrici. Gibanje slobodnih se odvija u većem iznosu kada je polimer u amorfnoj fazi nego kada je kristaliziran. Njihovo gibanje je posljedica stvaranja koordinirajućih veza s kisikom u PEO lancu te kretanja segmenata polimera. Osnovni zahtjev na litijeve soli u polimeru je dobra topivost, a to ispunjavaju soli poput LiPF_4 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 i LiTFSI.

Najveći problem ove vrste elektrolita je loša ionska vodljivost, što je posljedica kristalnosti materijala koja usporava pomicanje polimernih segmenata. Iz tog razloga se modificira struktura polimera kopolimerizacijom, graftiranjem i drugim postupcima. Primjer toga je graftiranje bočnih lanaca PEO polimera na osnovni lanac polietilena uz korištenje LiTFSI ionske soli, čime je postignuta ionska vodljivost $3,2 \cdot 10^{-6}$ S/cm [44], odnosno vodljivost je poboljšana za 2 reda veličine u odnosu na čisti polimer.

Osim navedenog primjera, sintetiziranjem raznih vrsta češljastih i razgranatih tipova polimera postignute su vodljivosti reda veličine koje dosežu postavljeni zahtjev na elektrolite, odnosno 10^{-3} S/cm. Najveća ionska vodljivost kod čvrstih polimernih elektrolita iznosi $9 \cdot 10^{-3}$ S/cm pri sobnoj temperaturi, a to je rezultat dodavanja krunastih etera u polimer, no mana ovog elektrolita su cijena zbog korištenih materijala i postupka pripreme.

ii) Gel – polimerni elektroliti

Gel – polimerni elektroliti obično imaju veće ionske vodljivosti od čvrstih polimernih elektrolita zbog čega su češće korišteni. Za razliku od čvrstih polimernih elektrolita, gel – polimerni sadržavaju male količine tekućih organskih otapala, koji se nazivaju još omekšivačima. Primjer tekućih otapala koja se dodaju polimerima su etilen i propilen karbonat koji su već bili spominjani ranije. Dodavanjem tih otapala, olakšava se prijenos iona kroz elektrolit kao posljedica toga što se segmenti polimerne matrice lakše gibaju uz takvu modifikaciju.

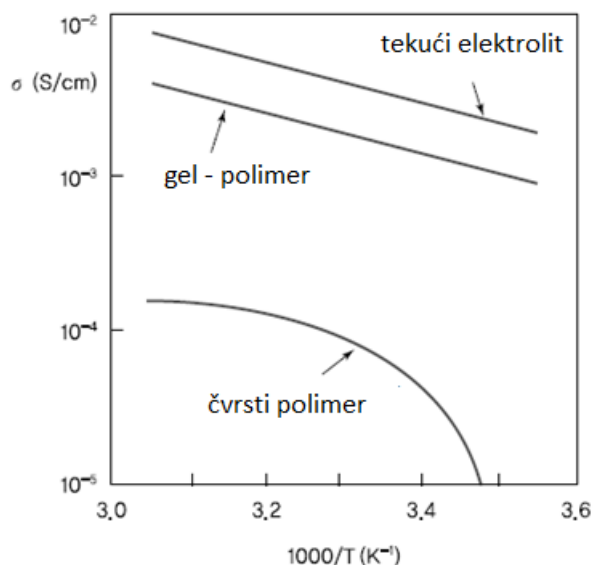
Kao polimerni materijali za ovaj tip elektrolita, koriste se već spomenuti PEO, ali i drugi poput poliakrilonitrila (PAN), poli(metil metakrilata) (PMMA), poli(vinil klorida) (PVC), poli(viniliden fluorida) (PVdF) i drugih. Za pripremu gel – polimernog elektrolita, ti materijali prolaze kroz određene procese nakon kojih ostaju porozne strukture, koja se potom popunjava tekućim otapalima. Drugi način pripreme ove vrste elektrolita je povećanjem viskoznosti već spominjanih tekućih elektrolita na način da se polimer otopi u otapalu tekućeg elektrolita.

Neki primjeri elektrolita ovog tipa koji pokazuju dobru ionsku vodljivost uključuju kombinaciju PAN – a kao polimerne baze uz dodana EC i PC otapala te LiClO_4 soli koja ima vodljivost reda veličine 10^{-3} S/cm i to u širokom rasponu temperature, uključujući i sobnu temperaturu. Osim toga, može se kombinirati i više polimera za polimernu matricu elektrolita, na primjer PAN i PMMA uz binarnu kombinaciju otapala EC:PC i LiClO_4 soli pokazuje sličnu vodljivost kao prethodni primjer, a povećanjem sadržaja PAN – a se snižava temperatura kristalizacije polimera koja vodi lošijoj ionskoj vodljivosti zbog otežanog gibanja polimernih segmenata.

Općenito je za ionsku vodljivost najviše zaslužna količina tekućeg sadržaja u elektrolitu, koja bi trebala iznositi barem 40% sadržaja elektrolita [44], ne bi li se postigle vodljivosti

usporedive s tekućim elektrolitima, ali kod velike količine tekućeg sadržaja dolazi do drugih problema koji su svojstveni za tekuće elektrolite te se gubi na mehaničkoj izdržljivosti elektrolita.

Na kraju ovog dijela, na slici 28 možemo vidjeti usporedbu vodljivosti u ovisnosti o temperaturi za do sada navedene elektrolite. Dakle, slika potvrđuje da se gel – polimerni elektroliti gotovo mogu mjeriti s tekućim elektrolitima na temelju ionske vodljivosti, dok čvrsti polimerni zaostaju nekoliko redova veličine za te dvije vrste.



Slika 28: Usporedba različitih vrsta elektrolita [45]

Iako polimerni elektroliti obećavaju te se mogu mjeriti s trenutno najčešće upotrebljavanom tekućim elektrolitima, i dalje ostaje problem više cijene te velikog pada performansi pri temperaturama ispod $10^{\circ}C$ [45], ispod kojih dolazi do velikog pada specifične energije i vodljivosti, što naravno nije poželjno jer bi izravno utjecalo na performanse električnog automobila tokom hladnijih dana.

5. Eksperimentalni dio

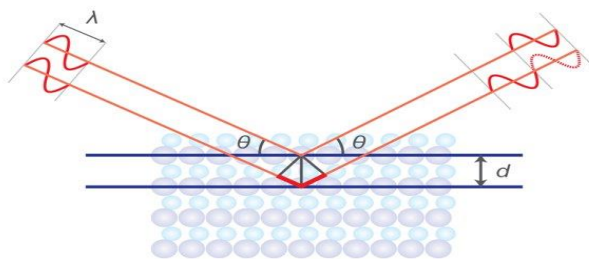
Eksperimentalni dio se izravno nadovezuje na prethodno poglavlje rada, budući da se istražuju novi materijali za poboljšavanje karakteristika litij – ionskih baterija. U prethodnom poglavlju je pokazano kako mnogi faktori utječu na performanse baterije, što uključuje izbor materijala za elektrode te za elektrolit baterije. Eksperimentalni dio ovoga rada će se baviti istraživanjem novog materijala za anodu litij – ionskih baterija.

5.1 Teorijski pregled eksperimentalnih metoda

Pri istraživanju materijala baterija se koriste razne eksperimentalne metode poput rendgenske difrakcije (engl. X – ray diffraction, XRD), elektronske mikroskopije (pri čemu se koriste skenirajući i transmisijki elektronski mikroskop) te Ramanove spektroskopije. Za određivanje elektrokemijskih svojstava se koristi ciklička voltametrija. Od navedenih eksperimentalnih metoda ćemo ukratko proći kroz rendgensku difrakciju budući da se spominju rezultati dobiveni tom metodom.

5.1.1 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija nam daje informacije o kristalnoj strukturi tvari, budući da je valna duljina rendgenskih zraka reda veličine 10^{-10} m, što je otprilike jednakog reda veličine kao i razmak između susjednih atoma koji čine kristalnu strukturu. Iz tog razloga kristal može poslužiti kao difrakcijska rešetka za rendgenske zrake, kao što je prikazano na slici 29.



Slika 29: Rentgenska difrakcija, preuzeto sa <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>

Pri upadu na atom od kojega se raspršuju, elektromagnetski valovi uzrokuju titranje elektrona što emitira elektromagnetske valove iste frekvencije kao i upadni val. Dobiveni interferencijski uzorak je rezultat superpozicije takvih valova nastalih emitiranjem pobuđenih elektrona.

Raspršeni valovi su u fazi ako je razlika njihovih puteva jednaka cijelom broju valne duljine. Za razmak između ravnina atoma d te kut θ između upadne zrake vala i ravnine atoma, uvjet za konstruktivnu interferenciju glasi:

$$2d \sin\theta = m\lambda, m = 1, 2, 3 \dots \quad (5.1)$$

Taj uvjet se naziva Braggov uvjet.

Budući da je u eksperimentalnom postavu poznata valna duljina rendgenskog zračenja, na temelju dobivenog uzorka možemo određivati udaljenost između atoma u kristalnoj rešetci.

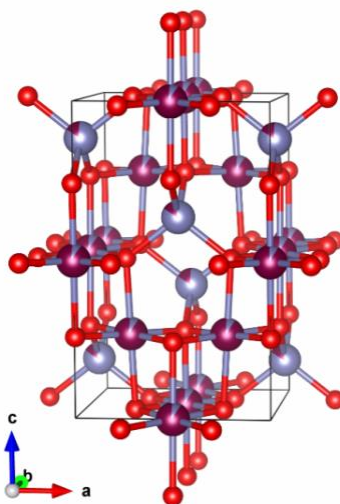
5.2 Priprema materijala te njegova strukturna i elektrokemijska svojstva

Istraživana su svojstva baterije koja za materijal anode koristi spoj FeMn_2O_4 . Uzorak materijala dobiven je precipitacijskom metodom korištenjem prekursora $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pri sobnoj temperaturi. Ti acetati su u 1:2 omjeru otopljeni u 45 ml destilirane vode, a zatim je otopini dokapavano 150 ml 0,75 M NaOH otopine. Dokapavanje NaOH otopini acetata se odvijalo pri sobnoj temperaturi uz stalno miješanje pomoću magnetske miješalice. Talog iz otopine je izdvojen nakon 90 minuta pomoću centrifugiranja te je ispiran destiliranom vodom do pH vrijednosti 7. Nakon toga, dobiveni talog je sušen pri 60 °C kroz 24 h. Uzorak je još termički obrađen i to pri temperaturi od 550 °C.

Tako dobiveni uzorak FeMn_2O_4 je istražen pomoću rentgenske difrakcije i pokazalo se da je materijal spinelne strukture. Materijali takve strukture su već spomenuti u ovom radu (potpoglavlje 4.2.2), no materijal koji se spomenuo u tom dijelu ima normalnu spinelnu strukturu s prostornom grupom $\text{Fd}3\text{m}$ i kristalizira u kubnom sustavu. Budući da A i B ioni iz općenite formule za materijale tog tipa (AB_2O_4) mogu mijenjati položaje između tetraedarskih i oktaedarskih šupljina, dolazi do promjene strukture, odnosno do inverzije. Inverzija se izražava parametrom inverzije, x koji je definiran kao udio B kationa koji se nalaze na tetraedarskim mjestima (u normalnim spinelima, kao što je rečeno u ranijem poglavlju, oni zauzimaju oktaedarska mjesta). Taj parametar može poprimiti vrijednosti između 0 i 1, gdje 0 označava normalnu spinelnu strukturu kakvu smo susreli ranije, a 1 označava potpuno inverznu strukturu spinela. Dakle, struktura inverznog spinela se onda može zapisati kao $[\text{A}_{1-x}\text{B}_x][\text{B}_{2-x}\text{A}_x]_2\text{O}_4$.

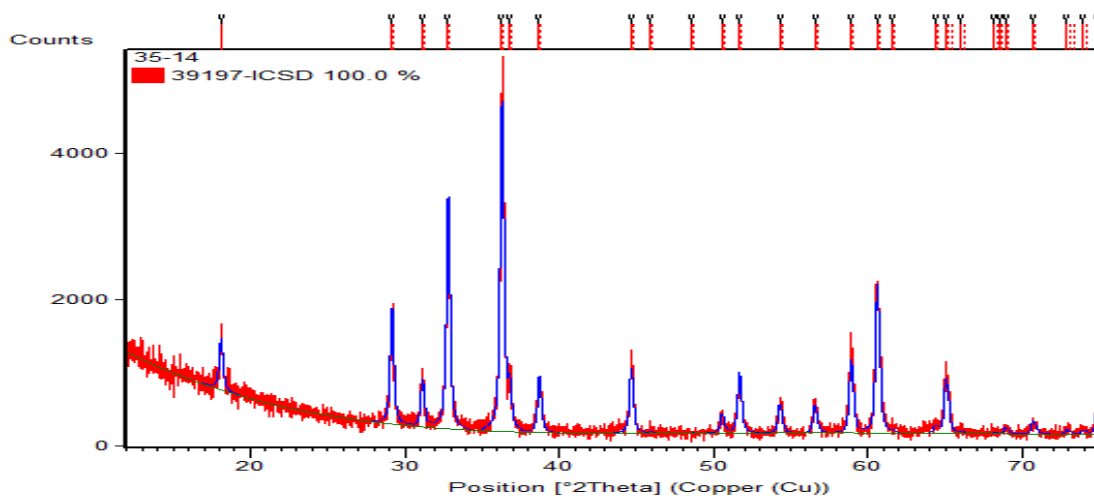
Dok je LiMn_2O_4 kristalizirao u kubnom sustavu, ovdje dobiveni uzorak materijala FeMn_2O_4 kristalizira u tetragonskom kristalografskom sustavu s $I4_1/amd$ prostornom grupom.

Do takve promjene ćelije dolazi zbog prisustva kationa u oktaedarskim mjestima koji podliježu Jahn – Tellerovom efektu. Takva jedinična ćelija prikazana je na slici 30.



Slika 30: Jedinična ćelija materijala spinelne strukture u tetragonskom sustavu [48]

Dakle, dobiveni uzorak je opisane strukture, a rendgenska difrakcija je pokazala da je jednofazan, što znači da nema dodatnih kristalnih faza. Za određivanje stupnja inverzije x difrakcijski uzorak materijala je utočnjen Rietveldovom metodom, što je prikazano na slici 31.



Slika 31: Prikaz difrakcijskog uzorka (crvena boja) i primjenjene Rietveldove metode utočnjavanja (plava boja) za uzorak $FeMn_2O_4$

Rietveldovom metodom utočnjavanja su određeni strukturni parametri materijala i to: parametri jedinične ćelije, zaposjednuća kationskih položaja, koordinate kisikovih atoma, temperaturni parametri te parametri usklađenosti. Pritom su faktori zaposjednuća utočnjavani uz

ograničenje da ukupan zbroj faktora zaposjednuća za sve katione na istom kristalografskom položaju mora iznositi 1. Kod utočnjavanja temperaturnih faktora iona koji dijele isto kationsko mjesto uzeta je pretpostavka da kationi na istom mjestu imaju istu vrijednost temperaturnog faktora. Parametar koji govori o pouzdanosti rezultata utočnjavanja je vrijednost faktora usklađenosti R_{wp} – rezultat je pouzdan za minimalnu vrijednost tog faktora. Navedeni parametri dobiveni utočnjavanjem nalaze se u tablici 1.

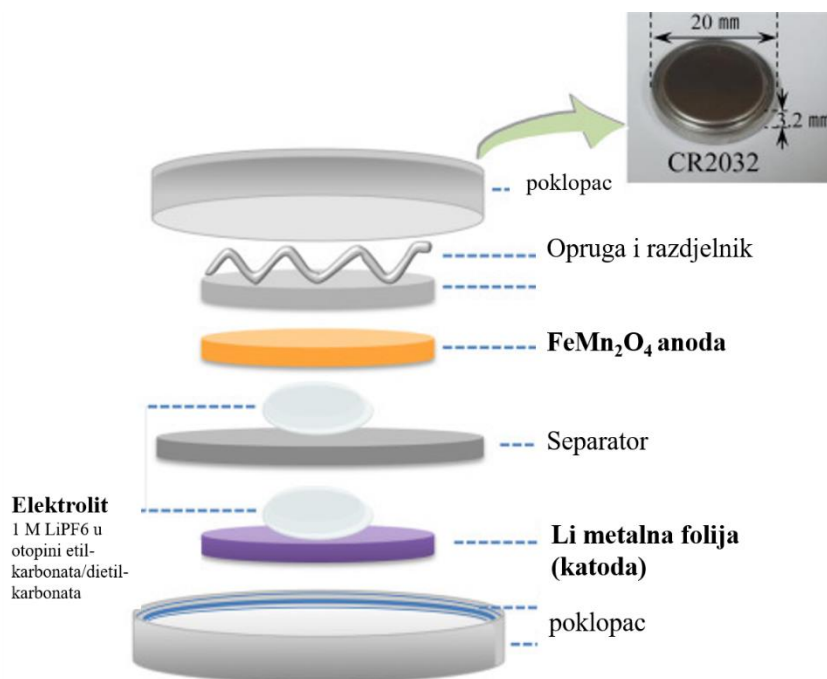
Tablica 1: Strukturni parametri uzorka dobiveni Rietveldovim utočnjavanjem difrakcijske slike

		F550
Parametri jedinične ćelije / Å	a	5,905(1)
	c	8,922(3)
Zaposjednuća kationskih položaja	A–mjesto	$\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}$
	B–mjesto	$\text{Fe}_{0,36}\text{Mn}_{1,64}$
Koordinate kisikovih atoma	$y(\text{O})$	0,2003(1)
	$z(\text{O})$	0,3877(2)
Temperaturni parametri / Å ²	$B_{\text{iso}}(\text{A})$	0,21(1)
	$B_{\text{iso}}(\text{B})$	0,22(1)
	$B_{\text{iso}}(\text{O})$	0,77(5)
Parametri usklađenosti / %	R_p	7,60
	R_{wp}	8,55

Iz tablice možemo iščitati parametre jedinične ćelije koja nam daje informaciju o njezinim dimenzijama. Vidimo iz tablice da je $a \neq c$, budući da materijal nije kubne kristalografske strukture, kao što je već spomenuto. Osim toga, iz tablice se izravno vidi i da postoji inverzija, odnosno na tetraedarskim, A – mjestima se nalazi određena količina kationa mangana. Isto tako, na oktaedarskim, B – mjestima se nalazi određena količina kationa željeza. Na temelju općenitog zapisa za inverzne spinelne strukture, $[\text{A}_{1-x}\text{B}_x][\text{B}_{2-x}\text{A}_x]_2\text{O}_4$, možemo gledajući rezultate u tablici 1 vidjeti da je stupanj inverzije $x = 0,18$.

Nakon što su istražena strukturna svojstva materijala FeMn_2O_4 koji se koristi kao anoda litij – ionske baterije, slijedi istraživanje elektrokemijskih svojstava. Uz anodu izrađenu od ovog materijala, kao katoda se koristi metalna folija litija. Baterija sadrži tekući elektrolit s otopljenim

litijevim heksafluorofosfatom i to sadrži 1 M (LiPF_6) u binarnoj kombinaciji otapala EC:DEC (etilen karbonat i dietil karbonat). Takva baterija je shematski prikazana na slici 32.



Slika 32: Shematski prikaz litij - ionske baterije s istraživanim materijalom FeMn_2O_4 kao anodom

Od elektrokemijskih svojstava baterije, najviše nas interesira njezin specifični kapacitet te cikličke performanse, odnosno koliki kapacitet baterija zadržava nakon nekog značajnijeg broja ciklusa punjenja i pražnjenja. Specifični kapacitet baterije se računao na temelju stvarne mase aktivnih materijala, preko sljedećeg izraza:

$$C_s = \frac{xnF}{M}$$

Gdje je:

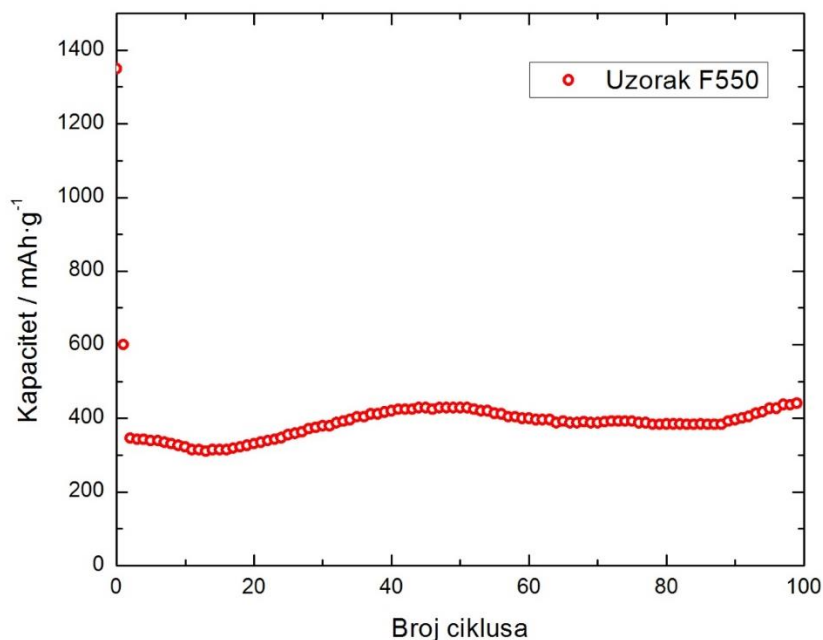
x → broj molova aktive komponente

n → broj prenesenih elektrona u reakciji

F → Faradayeva konstanta, $F = 96412,2 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$

M → masa aktivnog materijala

Rezultati mjerenja specifičnog kapaciteta u ovisnosti o broju ciklusa punjenja i pražnjenja prikazani su na slici 33. Mjerenje je provedeno pri struji pražnjenja 200 mA/g.



Slika 33: Specifični kapacitet baterije s $FeMn_2O_4$ u ovisnosti o broju ciklusa

Vidimo da nakon prvog ciklusa dolazi do značajnog pada kapaciteta, ali to je očekivano ponašanje i posljedica je stvaranja pasivirajućeg filma na međupovršini elektroda – elektrolit. Iz tog razloga promatramo vrijednosti specifičnog kapaciteta u odnosu na 2. ciklus. Može se vidjeti da u početku specifični kapacitet opada s porastom broja ciklusa što je očekivano ponašanje, i u skladu je s ponašanjem do sada spominjanih baterija prethodno u radu.

Najbitniji rezultat ovog mjerenja je to da je nakon početnog gubitka kapaciteta, nakon određenog broja ciklusa on počeo rasti. Tako naposljetku nakon 100 ciklusa punjenja i pražnjenja, specifični kapacitet baterije ima veći iznos nego nakon 2. ciklusa. Objašnjenje takve pozitivne promjene kapaciteta između 100. i 2. ciklusa se nalazi u tome što su početno čestice izolirane, a kroz cikluse punjenja i pražnjenja se stvaraju nakupine (aglomerati) čestica. Takvo nakupljanje čestica poboljšava vodljivost elektrona, a zbog toga raste i specifični kapacitet.

Ovaj rezultat je važan jer rješava jedan od glavnih problema trenutno komercijalno dostupnih litij – ionskih baterija, a to je njihova degradacija kapaciteta nakon većeg broja ciklusa.

6. Ostali izvori energije

Do sada smo kao izvor energije kod automobila proučavali baterije, ali koriste se i drugi izvori energije. Tako se umjesto baterija mogu koristiti gorive ćelije, koje također pretvaraju kemijsku energiju u električnu, odnosno imaju ulogu izvora elektromotorne sile. Osim gorivih ćelija, koje imaju istu ulogu kao i baterija, koriste se dodatni izvori energije, a pritom je najvažnije spomenuti superkondenzatore. Za razliku od baterija kod baterijskih vozila, odnosno gorivih ćelija kod vozila koja koriste tu tehnologiju, superkondenzatori se ne koriste kao primarni izvor energije automobila, već se koriste u slučajevima kada je potrebna velika specifična snaga. U ovom poglavlju će biti pregledana svojstva i princip rada navedenih izvora energije.

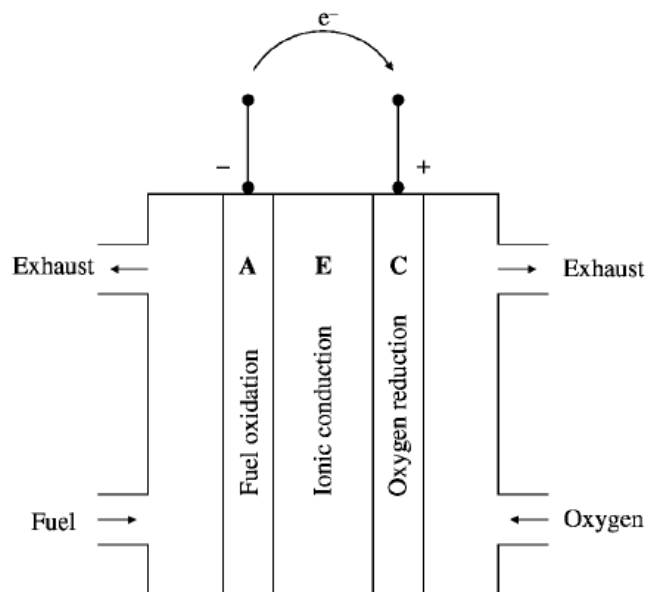
6.1 Gorive ćelije

Slično kao i baterije u prethodnom poglavlju i goriva ćelija je elektrokemijski galvanski članak koji služi za pretvaranje kemijske energije u električnu, ali za razliku od baterija gorive ćelije ne pohranjuju električnu energiju, već je generiraju dok postoji opskrba gorivom (npr. vodik ili fosilna goriva). Prednosti ovog izvora energije kod vozila naspram onih koja koriste bateriju su veći domet i kraće vrijeme punjenja, što su najveće mane električnog vozila. Prednost nad vozilima s motorom s unutarnjim izgaranjem je u tome što je puno veća energetska efikasnost, obzirom da za gorive ćelije ne vrijede ograničenja Carnotovog procesa, a uz manje emisije. Tako najviša postignuta efikasnost gorive ćelije koja koristi vodik iznosi oko 0,6, dok dizelski motor, koji je efikasniji od benzinskog, postiže stvarnu toplinsku efikasnost do 0,45.

Kao što je rečeno, gorive ćelije mogu osigurati puno veći domet od baterija kod električnih vozila, a to je posljedica nekoliko reda veličine veće specifične energije. Pa tako dok baterije postižu specifične energije do nekoliko stotina Wh/kg, vodik – kisik gorive ćelije postižu i do 33 kWh/kg. Uz sve navedeno, vozila koja koriste gorive ćelije se mogu smatrati bezemisijским vozilima isto kao i baterijska električna vozila. Dakle, očito je zašto su gorive ćelije dobra alternativa i konvencionalnim vozilima na fosilna goriva, ali i baterijskim električnim vozilima.

6.1.1 Princip rada gorive ćelije

U gorivoj ćeliji se kemijska energija goriva pretvara u električnu energiju, ali za razliku od motora s unutarnjim izgaranjem, ovdje do pretvorbe energije dolazi elektrokemijskim procesima tako što se kontinuirano odvojeno dovode gorivo i zrak na elektrode ćelije, gdje podliježu reakciji. Unutar ćelije se nalazi elektrolit koji prenosi ione između elektroda, kao što vidimo na slici 34.



Slika 34: Princip rada gorive ćelije [8]

Anoda katalizira oksidaciju goriva, te elektroni koji su prešli s goriva na anodu preko vanjskog kruga dolaze na katodu. Na katodi se ti elektroni kombiniraju sa pozitivnim ionima i zrakom te se stvaraju produkti reakcije. Dakle, dolazi do oksidacije goriva na anodi i redukcije kisika na katodi. Možemo to pokazati na primjeru vodik – kisik gorive ćelije.

Na anodi dolazi do oksidacije vodika – otpuštaju se elektroni i nastaju pozitivni ioni vodika:



Na katodi, kisik reagira s pozitivnim ionima koji su došli preko vanjskog kruga s elektrode te pozitivnim ionima iz elektrolita:



Potrebno je napomenuti da elektrolit u gorivoj ćeliji ne smije provoditi elektrone jer bi došlo do prijenosa elektrona kroz njega, umjesto kroz vanjski krug.

Elektromotorna sila ćelije je povezana s oslobođenom energijom i brojem elektrona prenesenih u reakciji. Od toga je oslobođena energija jednaka promjeni Gibbsove slobodne energije, ΔG te vrijedi:

$$\Delta G = \sum_{\text{produkti}} G_i - \sum_{\text{reaktanti}} G_j \quad (6.3)$$

Za reverzibilan proces je promjena Gibbsove slobodne energije u potpunosti pretvorena u električnu energiju i vrijedi:

$$\Delta G = -nFE \quad (6.4)$$

Gdje je n broj elektrona prenesenih u reakciji, F je Faradayeva konstanta i iznosi $F = 96412,2 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$, a E je teorijski napon ćelije, odnosno elektromotorna sila ćelije.

Iz toga možemo izraziti elektromotornu silu ćelije pri standardnim uvjetima ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$):

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (6.5)$$

Promjena Gibbsove energije se može još izraziti kao:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.6)$$

Gdje su H i S entalpija i entropija, a T je temperatura. Efikasnost galvanske ćelije se izražava kao:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (6.7)$$

6.1.2 Vrste gorivih ćelija

Gorive ćelije se obično razlikuju na temelju elektrolita koji koriste. Korištenje različitih elektrolita daje različite performanse gorive ćelije – npr. utječe na raspon radne temperature te svaka vrsta ima odgovarajuću primjenu. Tako na temelju elektrolita imamo gorive ćelije sa:

lužnatim elektrolitom, vodljivom polimernom membranom, čvrstim oksidom, fosforom kiselinom, rastaljenim karbonatom.

Gorive ćelije s kiselinom provode ione vodika te koriste platinu ili legure platine za elektrode. Iako su testirane mnoge kiseline kao elektroliti, na kraju je prevladala fosforna kiselina zbog stabilnosti pri visokim temperaturama. Ipak, zbog toga što im je radna temperatura visoka ($T \approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) te imaju visoku cijenu, nisu prikladne za korištenje kod automobila.

Lužnate gorive ćelije (engl. Alkaline Fuel Cells, AFC) kao elektrolit obično koriste kalijev hidroksid zbog visoke vodljivosti vodikovih iona. U odnosu na one s fosforom kiselinom su jeftinije, zbog korištenja neplemenitih materijala za elektrode (nikal i nikal oksid), a imaju i niže radne temperature pa su zbog toga bolji izbor u kontekstu vozila. Problem s ovom vrstom gorivih ćelija leži u tome što treba riješiti izbacivanje vode koja se stvara kao usputni produkt te sav ugljični dioksid treba biti odstranjen iz vodika koji se daje kao gorivo da ne bi došlo do karboniziranja elektrolita [8].

Gorive ćelije s rastaljenim karbonatom se kao anoda koristi litij – krom legura i niklov oksid s dodatkom litija kao katoda. Obzirom da je elektrolit ove gorive ćelije rastaljeni karbonat, radne temperature su izuzetno visoke što onemogućava uporabu za električna vozila.

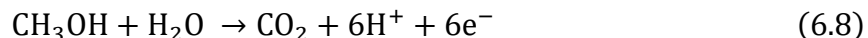
Gorive ćelije s čvrstim oksidom kao elektrolit koriste čvrsti neporozni metalni oksid koji omogućava ionsko vođenje transferom iona kisika kroz kristalnu rešetku. Kao elektrolit se uglavnom koristi cirkonijev dioksid. Zbog visokih radnih temperatura, između $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ nisu potrebni skupi katalizatori i moguće je koristiti prirodni plin, nije potreban vodik. Za elektrode se koristi kombinacija nikla i cirkonija za anodu te kombinacija lantana i mangana za katodu. Ova vrsta isto nije pogodna za vozila zbog previsokih temperatura.

Za električna vozila najviše obećavaju gorive ćelije s vodljivom polimernom membranom. Polimerna membrana se nalazi između platinastih elektroda. Ove gorive ćelije imaju relativno niske radne temperature u odnosu na one spomenute do sada, ali je reakcija ubrzana korištenjem platine za elektrode koja djeluje kao katalizator. Razlozi zašto su dobar odabir za vozila su niska radna temperatura koja omogućuje brzo pokretanje, zatim visoka specifična snaga, gotovo nikakva mogućnost korozije i neosjetljivost na ugljični dioksid kod uzimanja vodika. Mane su ovisnost o plemenitim katalizatorima, ali i činjenica da je potrebno

koristiti vodik zbog poteškoća pri opskrbi njime. Naime, trenutno se koriste tri načina pohrane vodika – kao komprimirani plin (engl. CHG, compressed hydrogen gas) u spremnicima koji su pod tlakom 20 – 35 MPa, zatim postoji mogućnost hlađenja vodika ispod točke vrenja te se tekući vodik pohranjuje u kriogenim spremnicima i naposljetku se može kombinirati s određenim metalima gdje će tvoriti metalne hidride. S obzirom da se izbjegava koristiti vodik zbog poteškoća sa skladištenjem, ide se pristupom izravnog sagorijevanja goriva, a tu se pokazalo da najbolja svojstva ima metanol.

Metanol se može koristiti kod gore spomenutih ćelija s polimernom membranom i takva ćelija se naziva *goriva ćelija s izravnim sagorijevanjem metanola* (engl. *Direct methanol fuel cell, DMFC*), pošto se metanol izravno sagorijeva u svom tekućem obliku. Metanol je dobar izbor goriva jer lako oksidira, lako je dostupan – može se dobiti iz ugljena i prirodnog plina. Kod ove vrste gorivih ćelija, koriste se platina i legure platine kao katalizatori, a kao elektrolit se može koristiti kiselina ili polimerna membrana. Princip rada ove gorive ćelije uključuje sljedeće reakcije:

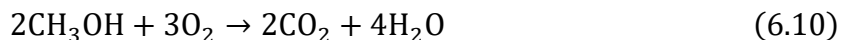
Na anodu se dovodi metanol:



Na katodu dolazi kisik, pozitivni ioni te elektroni s anode:



Naposljetku, ukupna reakcija je sljedeća:

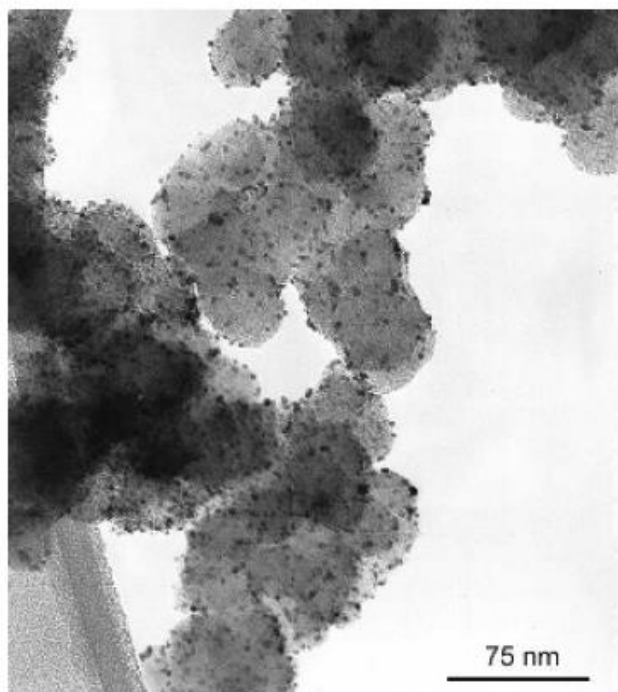


6.1.3 Elektrode gorivih ćelija

Da bi se ubrzale reakcije goriva i kisika, koriste se katalizatori, pa je zato na elektrodi sloj katalizatora. Dakle, nije dovoljno da je elektroda samo dobro vodljiva. Kao katalizatori se obično koriste plemeniti metali poput platine, paladija i drugih. Obzirom na rijetkost i visoku cijenu nabrojanih metala, jedna mogućnost koja se koristi je nanijeti čestice katalizatora na

čestice ugljika. Takvo rješenje možemo vidjeti na slici 35 načinjenoj elektronskim mikroskopom, gdje se vide čestice katalizatora kao crne točkice na većim česticama ugljika.

Osim toga, moguće je reakciju ubrzati i povećanjem temperature kao i povećanjem površine elektrode. Iz tog razloga se koristi porozni materijal za elektrode, koji zbog unutarnje strukture daje veću aktivnu površinu elektrode.



Slika 35: mikroskopski prikaz čestica katalizatora (crne točkice) na česticama ugljika [5]

6.1.4 Razvoj i budućnost vozila s gorivim ćelijama

Gorive ćelije imaju puno prednosti nad baterijama i motorima s unutarnjim izgaranjem kao što je već navedeno, ali imaju i mane koje su razlog tome zašto danas nema puno automobila koji koriste tu tehnologiju, iako su gorive ćelije otkrivene još u 19. stoljeću, a od sredine 20. su bile primjenjivane za različite svrhe, uključujući čak i svemirske letjelice [17].

Među tim problemima se nalaze visoka cijena, koja je veća i od motora s unutarnjim izgaranjem i sustava s električnim pogonom, zatim problemi s rješavanjem nastale vode prilikom elektrokemijske reakcije u ćeliji, sustav za hlađenje te opskrba vodikom. Osim toga, iako neke gorive ćelije ostvaruju jako dobre performanse, ne mogu se primjenjivati u

električnim vozilima zbog prevelike radne temperature, o čemu je već bilo spomena ranije. Od onih koje se mogu koristiti kod električnih automobila, ostaju nam ćelije s izravnim sagorijevanjem metanola, lužnate gorive ćelije te one s polimernom membranom.

Ćelije s direktnim sagorijevanjem metanola bi se mogle koristiti kod električnih automobila, budući da je metanol puno praktičnije rješenje od vodika, a uz to imaju i niske radne temperature u odnosu na druge vrste, no glavni problem ove vrste gorivih ćelija je puno manja specifična energija nego kod ostalih gorivih ćelija.

Lužnate gorive ćelije su bile korištene kod električnog vozila još u šezdesetim godinama prošlog stoljeća, a osim toga bile su korištene u svemirskim letjelicama NASA – e. U povijesnom pregledu spomenuti GM – ov Electrovan je bio pokretan lužnatim gorivim ćelijama i to još 1966. godine [40]. Ipak zbog već ranije navedenih mana lužnatih ćelija, veći napredak se dogodio kada su se počele koristiti one s polimernom membranom. Tako je proizvođač Mercedes – Benz predstavio vozilo NeCar 1 koje je bilo temeljeno na ovoj vrsti ćelije te je imalo domet od 130 km [31].

Ista kompanija je 1997. predstavila i autobus temeljen na toj tehnologiji gorivih ćelija koji je s pohranom od preko 20 kg vodika u obliku komprimiranog plina (CHG) imao domet oko 250 km. Do 2004. godine su autobusi temeljeni na gorivim ćelijama bili upotrebljavani u mnogim većim gradovima. Problem kod te tehnologije tada, a isti problem ostaje i danas, je velika cijena u odnosu na tehnologiju motora s unutarnjim izgaranjem – preračunato je ovakav sustav imao cijenu između 2700 i 5400 američkih dolara po kilovatu snage, dok je u isto vrijeme cijena po kilovatu snage kod motora s unutarnjim izgaranjem bila manja od 30 američkih dolara [8].

Prva veća proizvodnja osobnih vozila s gorivim ćelijama se dogodila 2007. godine kada je GM pustio u prodaju preko sto Equinox vozila temeljenih na ćelijama s polimernom membranom [40].

U novije vrijeme sve je više vozila koja se temelje na gorivim ćelijama i kao što je slučaj s baterijskim električnim vozilima, gotovo svaki veći proizvođač ima svoj model vozila temeljenog na toj tehnologiji. Od vozila ovog tipa predstavljenih u novije vrijeme možemo spomenuti Hondin model Clarity koji ima domet od gotovo 600 km, što je izravno usporedivo

s automobilima koji koriste motore s unutarnjim izgaranjem. Hyundai također ulaže sve više u ovaj tip vozila i trenutno u ponudi ima modele Nexa te ix35 FCEV koji su temeljeni na gorivim ćelijama pri čemu Nexa ima domet do 800 km, dok ix35 FCEV ima domet malo manje od 600 km [32]. Osim toga, treba spomenuti da je Hyundai ix35 FCEV korišten i u komercijalne svrhe pa je tako Hyundai isporučio preko 60 modela ovog vozila pariškoj taksističkoj službi [33].

Trenutno su vozila s gorivim ćelijama najviše zastupljena u SAD – u i Japanu, a globalno je u 2018. godini brojka vozila tog tipa dosegla iznos od 8000. Uz to, sve se više počinju koristiti autobusi s tom tehnologijom pa je tako u Kini predstavljeno 150, a u Francuskoj 60 autobusa s gorivim ćelijama [34]. Osim što su proizvođači počeli sve više proizvoditi vozila ovog tipa, mnoge države nude poticaje za njihovu kupovinu i sve više se ulaže u infrastrukturu za punjenje.

Tako mnoge savezne države unutar SAD – a nude razne programe popusta pri kupovini. U Europi također postoje ovakve inicijative na razinama države pa tako Ujedinjeno Kraljevstvo ima programe u sklopu kojih nudi poticaje za kupovinu vozila s gorivim ćelijama vladinim službama, ali i privatnim kompanijama.

Osim toga, pokrenut je šestogodišnji „H2ME2“ paneuropski projekt vrijedan 100 000 000 eura, koji za cilj ima razvoj infrastrukture za ovaj tip vozila u Europi. Projekt uključuje preko 1200 vozila tog tipa koja će biti dostupna u Europi te 20 postaja za punjenje vodikom [33].

O očekivanjima u Europi po pitanju razvoja ove tehnologije za primjenu kod 8-+vozila govore i predviđanja da će u Njemačkoj do 2030. godine biti 1000 postaja za opskrbu vodikom te u Francuskoj između 400 i 1000 [34].

U Japanu je ministarstvo trgovine i industrije 2016. godine objavilo plan da do 2020. godine bude 40 000 vozila s gorivim ćelijama, a do 2030. bi taj broj trebao iznositi 800 000 vozila tog tipa. Također, u planu je i izgradnja potrebne infrastrukture za širenje vozila temeljenih na toj tehnologiji. Osim Japana, u Aziji na razvoju infrastrukture aktivno rade i vlade Južne Koreje i Kine, a zanimljivo je spomenuti da se u Kini očekuje milijun vozila s gorivim ćelijama do 2030. godine.

Dakle, možemo vidjeti da je ova tehnologija puno slabije zastupljena od baterijskih i hibridnih električnih vozila – kao što je spomenuto ranije, kroz 2017. godinu brojka električnih

vozila je prešla 3 milijuna, dok trenutno ima manje od 10000 vozila s gorivim ćelijama. Ipak, pošto gorive ćelije rješavaju neke od najvećih mana baterija, kao što i projekcije pokazuju, možemo očekivati sve više vozila ovog tipa.

6.2 Superkondenzatori

Prilikom vožnje automobila, većinu vremena se koristi tek mali postotak maksimalne snage baterije. Prosječna snaga koju daje spremnik energije (baterija ili gorive ćelije) tijekom vožnje je višestruko manja od maksimalne snage (omjer maksimalne i prosječne korištene snage je i preko 10:1 [2, 8] koja se zahtjeva samo u slučajevima penjanja vozila po uzbrdici ili u slučajevima ubrzanja. Zbog toga što gradska vožnja zahtjeva učestala stajanja i ponovna kretanja, pokazalo se da u takvim uvjetima oko 2/3 ukupne energije baterije (ili gorive ćelije) koristi upravo za akceleraciju vozila. Ako se koristi samo jedan konvencionalni spremnik energije, tada je potrebno pronaći kompromis između specifične energije i specifične snage tog spremnika.

Pošto je za vožnju pri stalnoj brzini dovoljno da baterija ima visoku specifičnu energiju te da se ne gubi većina energije baterije na kratke segmente koji iziskuju veliku snagu, električnim i hibridnim električnim automobilima se mogu dodati superkondenzatori (ultrakondenzatori) ili zamašnjaci.

S takvom konfiguracijom energetske spremnika, baterija se može koristiti za duge vožnje uz približno jednoliko pravocrtno gibanje, dok se za kratke segmente koji zahtijevaju veliku snagu, poput ubrzavanja, koriste gore spomenuti uređaji. U ovom radu ćemo opisati princip rada superkondenzatora.

6.2.1. Princip rada

Kondenzator je uređaj koji pohranjuje električnu energiju, a sastoji se od dva vodiča međusobno odvojena izolatorom. Spajanjem kondenzatora na bateriju na svaki od vodiča se akumulira količina naboja Q , tako da je naboj $+Q$ na vodiču na višem potencijalu, odnosno $-Q$ na onom na nižem potencijalu. Između vodiča a i b koji čine kondenzator tada postoji razlika potencijala V_{ab} koja odgovara naponu baterije.

Kapacitet kondenzatora, C je jednak omjeru naboja na kondenzatoru i razlici potencijala između vodiča kondenzatora, a predstavlja sposobnost kondenzatora da pohrani energiju. Mjerna jedinica je farad, F.

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} \quad (6.11)$$

Kapacitet kondenzatora ovisi o geometriji vodiča koji ga čine te o materijalu između njih. Za pločasti kondenzator u vakuumu koji se sastoji od dvije metalne ploče površine A i razmaknute za udaljenost d , kada je nabijen, električno polje se može aproksimirati kao da je potpuno lokalizirano među pločama. Za električno polje se uzima da je homogeno i vrijedi za jakost polja među pločama sljedeći izraz:

$$E = \frac{Q}{\varepsilon_0 A} \quad (6.12)$$

Za homogeno električno polje vrijedi:

$$V_{ab} = Ed = \frac{Qd}{\varepsilon_0 A} \quad (6.13)$$

Tako na kraju dobivamo izraz za kapacitet pločastog kondenzatora:

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (6.14)$$

Vidimo da je u ovom slučaju, kao što je rečeno, kapacitet određen isključivo dimenzijama metalnih ploča te njihovom međusobnom udaljenošću.

Osim kapaciteta, zanima nas i energija. Električna potencijalna energija pohranjena u kondenzatoru jednaka je radu potrebnom da bi se kondenzator nabio. Razlika potencijala V za kondenzator koji sadrži količinu naboja Q te ima kapacitet C , može se dobiti iz izraza (6.14) kao:

$$V = \frac{Q}{C} \quad (6.15)$$

Tokom punjenja kondenzatora za rad dW potreban da se prenese element naboja dq vrijedi:

$$dW = v dq = \frac{q dq}{C} \quad (6.16)$$

Pri čemu su v i q razlika potencijala i naboj u tom trenutku. Ukupan rad potreban da bi se kondenzator nabio od nule do vrijednosti Q dan je sljedećim izrazom:

$$W = \int_0^W dW = \frac{1}{C} \int_0^Q q dq = \frac{Q^2}{2C} \quad (6.17)$$

Budući da je potencijalna energija nenabijenog kondenzatora definirana kao nula, tada je ovaj rad jednak električnoj potencijalnoj energiji, E_P nabijenog kondenzatora:

$$E_P = \frac{Q^2}{2C} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (6.18)$$

Dakle, vidimo da je električna energija pohranjena u kondenzatoru proporcionalna njegovom kapacitetu, odnosno ako napon držimo konstantnim – npr. spajanjem na bateriju stalnog napona, porastom kapaciteta ćemo moći povećati iznos pohranjene energije. Upravo zbog te činjenice su superkondenzatori od velike važnosti, budući da imaju puno veće kapacitete od običnih kondenzatora.

Dodavanjem dielektrika između ploča kondenzatora, osim što služi kao mehanička pregrada između dva vodiča, omogućava se veća energija i kapacitet kondenzatora. Dielektrička konstanta, K se definira kao omjer kapaciteta kondenzatora kada je dielektrik umetnut i kapaciteta koji kondenzator ima bez dielektrika. Budući da je kapacitet kondenzatora u slučaju s dielektrikom veći, dielektrička konstanta je broj veći od 1. Obzirom da je količina naboja na pločama kondenzatora ista, a kapacitet je veći, slijedi da razlika potencijala mora biti manja za faktor dielektričke konstante ($V = \frac{V_0}{K}$), a iz toga slijedi i da električno polje između pločica kondenzatora mora biti manje za isti faktor, što implicira da gustoća površinskog naboja na pločicama također mora biti manja. Ta manja površinska gustoća naboja je posljedica induciranog naboja na dielektriku do koje je došlo uslijed preraspodjele naboja unutar materijala, odnosno polarizacije dielektrika. Uz prisutnost dielektrika, dobivamo sljedeći izraz za kapacitet kondenzatora:

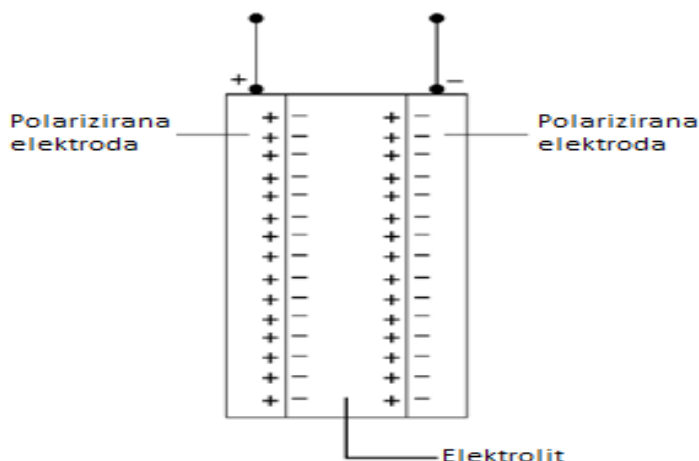
$$C = KC_0 = K \frac{\epsilon_0 A}{d} = \frac{\epsilon A}{d} \quad (6.19)$$

Gdje je $\varepsilon = K\varepsilon_0$ permitivnost dielektrika.

Dakle i dalje vrijedi da kapacitet ovisi o dimenzijama njegovih ploča te njihovoj međusobnoj udaljenosti, ali vidimo da se odabirom dielektrika može višestruko povećati kapacitet kondenzatora u odnosu na isti takav kondenzator u vakuumu. Kondenzator s prisustvom dielektrika je bilo važno razmotriti jer superkondenzatori rade na sličnom principu i vrijede isti izrazi koji su već navedeni za kondenzatore.

Jedna vrsta superkondenzatora se naziva elektrolitski dvoslojni kondenzator. Između pločica kondenzatora, nalazi se elektrolit, a elektrode koriste porozne materijale, npr. aktivni ugljen, velikih aktivnih površina koje su rezultat strukture materijala s puno mikro pora. S obzirom na to da aktivna površina ugljena iznosi preko $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ zbog njegove unutarnje strukture, mogu se postići iznimno velike površine. To je posljedica toga što dolazi do adsorpcije iona na tim površinama što omogućuje kapacitet od 50 F/g za navedenu aktivnu površinu [2].

Slično kao i kod kondenzatora s dielektrikom, kada superkondenzator ove vrste priključimo na bateriju, formirat će se dvostruki sloj na granici elektrode i elektrolita kao posljedica polarizacije elektrolita, kao što možemo vidjeti na slici 36.



Slika 36: Stvaranje dvostrukog sloja na granici elektrode i elektrolita superkondenzatora [8]

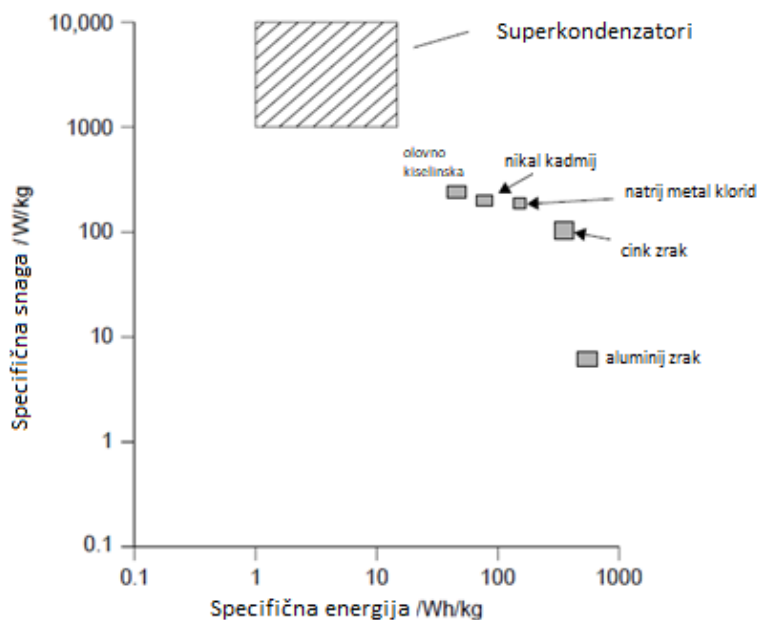
Uz velike aktive površine koje se postižu zahvaljujući nanošenjem poroznih materijala na anode i malog razmaka između pločica, postižu se jako veliki iznosi kapaciteta superkondenzatora koji mogu ići i do 5000 F [11], a uz razumnu veličinu.

6.2.2 Primjena superkondenzatora

Superkondenzatori imaju puno veće specifične snage od baterija, ali im je specifična energija puno manja. Iz tog razloga superkondenzator nije zamišljen da preuzme ulogu primarnog izvora električne energije kod električnog vozila, već je zamišljen kao podrška primarnom izvoru, za slučajeve kada je potrebna velika energija u malom vremenu, odnosno u situacijama koje zahtijevaju veliku snagu (penjanje po uzbrdici, ubrzavanje i slično).

Osim visoke specifične snage, superkondenzatori su dobar izbor za električna vozila i zbog tog razloga što imaju jako dugačak životni vijek – nekoliko redova veličine veći od baterija – tako je životni vijek superkondenzatora reda veličine 10^5 dok je za baterije do 10^3 ciklusa punjenja i pražnjenja.

Za ovakav dvostruki sustav za pohranu energije provelo se istraživanje da se procijeni ušteda energije korištenjem superkondenzatora i rezultati su pokazali do 40% energetske uštede pri vožnji po urbanim sredinama [8].



Slika 37: Ragoneov graf za baterije i superkondenzatore [5]

7. Metodički dio

Najvažniji cilj nastave fizike je razvijanje prirodoznanstvene pismenost kod učenika, što osim samog sadržaja koji učenici upoznaju uključuje i upoznavanje učenika s načinom formiranja znanstvenog znanja te evaluaciju prirodoznanstvenog znanja. Dakle, osim što učenici kroz nastavu fizike trebaju steći osnove znanstvenog razumijevanja funkcioniranja svijeta, također je nužno da razviju i kritičko – logičko razmišljanje kao i način pristupa složenim problemima.

Ovi ciljevi se teško mogu ostvariti predavačkom nastavom gdje su učenici uglavnom pasivni. Nužno je potaknuti intelektualni angažman učenika, odnosno ostvariti to da učenje počne već tokom same nastave fizike. To se postiže interaktivnim nastavnim metodama. Interaktivnost je uvijek nužna tokom nastave fizike jer osim što potiče intelektualni angažman učenika, također daje nastavniku uvid u konceptualne poteškoće čime se odmah može uočiti ostvaruje li se željeno razumijevanje gradiva.

Za postizanje interaktivnosti koriste se razne nastavne metode poput razredne rasprave, korištenja kartica za odgovaranje na konceptualna pitanja, rješavanja zadataka u malim skupinama, frontalnog izvođenja demonstracijskih pokusa ili učeničkog izvođenja pokusa u grupama kada to oprema dozvoljava. Kada je pokus nemoguće održati ili je potrebno prikazati određenu simulaciju nekog fizikalnog modela, može se koristiti i nastavni softver. Kod interaktivne nastave je bitna i kvaliteta same interakcije da bi se osigurao intelektualni angažman učenika. To znači da treba paziti na kvalitetu pitanja (ne smiju biti sugestivna, pitanja koja traže nadopunjavanje, točno ili netočno pitanja i slično).

Osim interaktivnosti koja je nužna uvijek, potreban je i istraživački pristup. Istraživački usmjerena nastava se pokazala kao ponajbolji pristup za stjecanje prirodoznanstvene pismenosti kod učenika. Pritom se koristi vođeno istraživanje gdje učenici izravno sudjeluju u istraživanju novih pojava i koncepata, dok je uloga nastavnika usmjeravati učenike postavljanjem pitanja te intervencija u slučaju poteškoća. Prilikom istraživački usmjerene nastave fizike učenicima se istraživačko pitanje zadaje, a nužno je da oni postavljaju hipoteze, smišljaju i provode pokuse

da provjere valjanost hipoteze, zapisuju predviđanja, opažanja i zaključke te na kraju izlažu i argumentiraju svoje rezultate. Ovakav tip nastave ima definiranu strukturu sata što uključuje: uvodni, središnji i završni dio sata.

Uvodni dio sata služi za upoznavanje nove pojave, a poželjno je tu pojavu demonstrirati kroz pokus, kada je to moguće. Kod demonstracije nove pojave je bitno da svaki učenik uoči tu pojavu, a potrebno je tražiti i opažanja viđenoga. Tokom ovog dijela sata potrebno je zainteresirati učenike, a to će se najbolje postići stavljanjem pojave koja se istražuje u njima poznati kontekst, odnosno podizanjem relevantnosti te pojave za učenike. Tako je potrebno povezati temu sa situacijama iz svakodnevnog života i iskustvom učenika.

Središnji dio sata počinje postavljanjem istraživačkog pitanja. To je ključno jer će kroz ostatak sata voditi učenike i bit će im jasno što se istražuje. U ovom dijelu sata učenici postavljaju svoje hipoteze o istraživanoj pojavi te osmišljaju istraživački pokus kojim će ta hipoteza biti provjerena. Kod izvođenja pokusa je bitno od učenika tražiti da zapišu predviđanja, opažanja te na kraju zaključke. Na kraju se kroz razrednu raspravu gdje je potrebno uključiti što više učenika diskutiraju zaključci. U slučaju da je hipoteza potvrđena provedenim pokusom, kreće se na razradu matematičkog modela kojim se pojava može kvantitativno opisati.

U završnom dijelu sata nastavnik može provjeriti razumijevanje gradiva, a učenici uočavaju značenje razrađenog modela te njegove praktične primjene. Pritom se razumijevanje provjerava traženjem od učenika da interpretiraju dobiveni matematički izraz, postavljanjem konceptualnih pitanja te na kraju i numeričkim zadacima, ali tek kada je utvrđeno kvalitativno razumijevanje modela.

7.1. Nastavna priprema

NASTAVNA PRIPREMA IZ FIZIKE

ŠKOLA: Srednja škola

RAZRED: 2.

NASTAVNA JEDINICA: Napon

PREDVIĐENI BROJ SATI: 1

OBRAZOVNI ISHODI (OČEKIVANA UČENIČKA POSTIGNUĆA)

- Definirati napon
- Navesti mjernu jedinicu za napon
- Povezati napon i električnu potencijalnu energiju
- Primijeniti matematički izraz za napon pri rješavanju zadataka
- Izreći definiciju mjerne jedinice elektronvolt

FUNKCIONALNI ISHODI:

- Razviti kritičko razmišljanje
- Steći sposobnost izražavanja

ODGOJNI ISHODI

- Izraziti vlastito mišljenje
- Poštivati tuđe mišljenje
- Slijediti pravila razredne rasprave

VRSTA NASTAVE: INTERAKTIVNA ISTRAŽIVAČKI USMJERENA NASTAVA

NASTAVNE METODE

1. Metoda razgovora - usmjerena rasprava
2. Metoda pisanja /crtanja

OBLICI RADA

1. Frontalni

KORELACIJA S DRUGIM PREDMETIMA

Matematika, tehnička kultura

NASTAVNA POMAGALA I SREDSTVA

- ploča
- kreda
- baterije različitog napona

TIJEK NASTAVNOG SATA

1) Uvodni dio: otvaranje problema, prikupljanje ideja, upoznavanje pojave

UVODNI PROBLEM: Što znači oznaka na bateriji 1,5 V?

U ovom dijelu sata ćemo povezati nastavnu temu sa svakodnevnim iskustvom učenika. Na sat možemo donijeti nekoliko baterija različitog napona te poslati po razredu. Želimo da učenici uoče različite deklaracije napona.

Što možete uočiti kod ovih baterija, kao i onih koje doma koristite svakodnevno?

(Učenici uočavaju različite oznake na različitim baterijama.)

Koju mjernu jedinicu označava slovo V?

(Volt.)

Koja je to fizikalna veličina?

(Napon.)

Što mislite čemu služe baterije?

Ovdje ne očekujemo nužno točan odgovor, već skupljamo učeničke ideje, a u završnom dijelu sata se možemo vratiti na to pitanje.

Što očekujete, koja je tema i naslov današnjeg sata?

(Učenici predlažu napon kao naslov sata.)

Zapisujemo naslov na ploču, a učenici u bilježnice. Nakon toga krećemo sa središnjim dijelom sata.

2) Središnji dio: konstrukcija modela - fizikalni i matematički opis pojave

ISTRAŽIVAČKO PITANJE: Što se događa s električnom potencijalnom energije nabijene čestice dok se ona giba u homogenom električnom polju?

U središnjem dijelu sata ćemo umjesto istraživačkog pokusa koristiti interaktivni izvod za uvođenje napona i konstrukciju njegovog matematičkog opisa. Pritom će učenici biti usmjeravani, a izvod će biti započet fizikalnim problemom s kojim su učenici prethodno upoznati.

Interaktivni izvod započinje analizom gibanja tijela mase m u homogenom gravitacijskom polju. Prilikom izvoda, učenicima se postavljaju pitanja koja će biti pojedini koraci izvoda, a oni će zapisivati rješenja u bilježnice. Nakon razredne rasprave, sistematizirat će se rješenja svakog koraka na ploči.

Zamislite da uteg mase m podižete stalnom brzinom do neke visine h . Koliki ste rad izvršili na sustavu uteg – Zemlja?

(Učenici u bilježnice zapisuju izvršeni rad. $W = Fh = mgh$.)

Kroz razrednu raspravu provjeravamo jesu li svi učenici došli do točnog izraza za izvršeni rad. Nakon što smo se uvjerali da nema nejasnoća, netko od učenika može zapisati izvršeni rad na ploču.

Koliko se pritom promijenila gravitacijska potencijalna energija sustava?

(Učenici u bilježnice zapisuju promjenu energije. $\Delta E_g = mgh$.)

Opet netko od učenika može zapisati odgovor na ploču, nakon što smo provjerali da je svima jasno zašto je tolika promjena energije.

Što će se dogoditi s gravitacijskom potencijalnom i kinetičkom energijom sustava, ukoliko uteg pustimo da padne s visine h ?

(Učenici odgovaraju da neposredno prije nego što uteg padne, sva gravitacijska potencijalna energija sustava uteg – Zemlja prelazi u kinetičku energiju utega.)

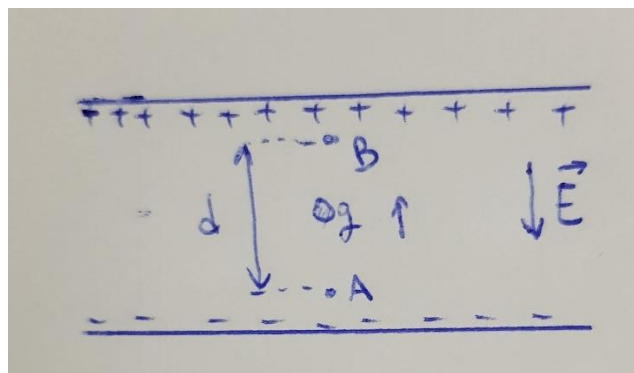
Koliko se pritom promijenila gravitacijska potencijalna energija sustava?

(Učenici zapisuju u bilježnice odgovor. $\Delta E_g = -mgh$.)

Proziva se neki učenik da odgovor zapiše na ploču.

Nakon analogije s homogenim gravitacijskim poljem, prelazimo na homogeno električno polje.

Prvo na ploču skiciramo situaciju kao na slici 1.



Nastavna priprema - slika 1: Nabijena čestica u homogenom električnom polju

Pretpostavite da česticu pozitivnog naboja q podižete za visinu d u homogenom električnom polju E . Koliki je rad izvršen na sustavu čestica – izvor polja?

(Učenici zapisuju odgovor. $W = Fd = qEd$)

Netko od učenika zapisuje odgovor na ploču.

Kolika je promjena električne potencijalne energije sustava?

(Učenici zapisuju da je promjena električne potencijalne energije sustava jednaka radu izvršenom na sustavu. $\Delta E_{el} = qEd$.)

Ako pustimo česticu da se giba s postavljene visine d do početnog položaja, kako će se ta čestica gibati?

(Učenici odgovaraju da će se čestica gibati jednoliko ubrzano, budući da na nju djeluje stalna sila.)

Što se tada događa s kinetičkom energijom te čestice?

(Kinetička energija čestice raste.)

Što se za to vrijeme događa s električnom potencijalnom energijom čestice?

(Potencijalna energija čestice se smanjuje.)

Koliki je iznos promjene električne potencijalne energije sustava čestica – izvor polja kada se čestica pusti od položaja d do početnog položaja?

(Učenici odgovaraju u bilježnice da je promjena potencijalne energije čestice jednaka radu električne sile na česticu. $\Delta E_{el} = -qEd$)

Što možete uočiti, što se događa s električnom potencijalnom energijom sustava čestice – izvor polja kada se nabijena čestica giba u električnom polju?

(Dolazi do promjene električne potencijalne energije sustava.)

Sada konstruiramo fizikalnu veličinu koja opisuje promjenu električne potencijalne energije prilikom gibanja nabijene čestice kroz električno polje, ali tako da ta veličina ovisi isključivo o svojstvima prostora, odnosno polja kroz koje se čestica giba, a ne i o samim svojstvima čestice.

Vratimo se na promjenu električne potencijalne energije sustava čestica – izvor polja kada se čestica podiže od točke A do točke B. Koje veličine dobivenog izraza predstavljaju svojstva čestice, a koje svojstva polja?

(Učenici odgovaraju da naboj, q predstavlja svojstva čestice, a iznos električnog polja, E i udaljenost, d predstavljaju svojstva prostora.)

Rekli smo da konstruiramo veličinu koja ovisi o svojstvima prostora, ali ne i čestice. Što u tom slučaju moramo napraviti s prethodnim izrazom?

(Izraz dijelimo s nabojem čestice q .)

Sada definiramo napon:

Napon U_{ab} između točaka a i b električnog polja definiramo kao iznos promjene električne potencijalne energije sustava čestica – izvor polja po jedinici naboja čestice:

$$U_{ab} = \frac{\Delta E_p}{q}$$
$$\left[V = \frac{J}{C} \right]$$

Učenici zapisuju definiciju u bilježnice.

Pomoću sljedećeg primjera ćemo uvesti jedinicu elektronvolt, eV.

Primjer 1.

Izračunajte promjenu električne potencijalne energije sustava čestica – izvor polja, ako čestica naboja $+1e = 1,6 * 10^{-19} \text{ C}$ prolazi između negativnog i pozitivnog pola baterije napona $+1 \text{ V}$.

Rješenje:

$$U_{ab} = \frac{\Delta E_p}{q}$$
$$\Delta E_p = U_{ab}q = 1 \text{ V} * 1,6 * 10^{-19} \text{ C} = 1,6 * 10^{-19} \text{ J}$$

Sada definiramo jedinicu elektronvolt:

$$1 \text{ eV} = 1,6 * 10^{-19} \text{ J}$$

Kako biste interpretirali značenje jedinice elektronvolt?

(1 elektronvolt je iznos koji predstavlja promjenu energije kada čestica elementarnog naboja, e prolazi kroz napon od 1 V .)

3) Završni dio : primjena modela - korištenje novostečenog znanja u novim situacijama, provjera ostvarenosti obrazovnih ishoda

U završnom dijelu sata provjeravamo učeničko razumijevanje gradiva.

Ako stavimo naboj u električno polje, što će se dogoditi?

(Naboj će se gibati.)

Tko pritom vrši rad na sustavu čestica – izvor polja?

(Električna sila obavlja rad.)

Što se događa s električnom potencijalnom energijom sustava?

(Mijenja se za iznos izvršenog rada.)

Sada se možemo vratiti na pitanje iz uvodnog dijela sata.

Vidjeli ste da je na baterijama deklariran određeni napon. Čemu služe baterije?

(Baterije služe za pohranu energije.)

Koliki rad obavlja električna sila po jedinici naboja ako nabijena čestica prolazi između negativnog i pozitivnog pola baterije napona 1,5 V?

(Električna sila obavlja rad iznosa 1,5 J.)

Zadatak:

Kako se mijenja električna potencijalna energija čestice naboja +1 C ako ona:

- i) prolazi kroz napon +1 V
- ii) prolazi kroz napon -1 V

Učenici će vjerojatno imati poteškoće s interpretacijom pozitivnog i negativnog napona pa taj dio prolazimo kroz razrednu raspravu.

Što znači da čestica prolazi kroz napon +1 V?

(Znači da se čestica giba u smjeru prema višem potencijalu.)

Ako imamo homogeno električno polje kao na slici 1 u kojem smo smjeru pomicali česticu pozitivnog naboja?

(Čestica pozitivnog naboja se u tom slučaju pomiče prema pozitivnoj ploči.)

Što se onda događa s potencijalnom energijom sustava čestica – izvor polja?

(Potencijalna energija raste za 1 J.)

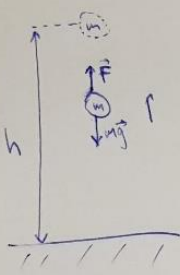
Što se onda događa s tom istom česticom u slučaju ii) kada prolazi kroz napon – 1 V?

(U ovom slučaju to odgovara gibanju pozitivne čestice prema negativnoj ploči. Potencijalna energija sustava čestica – izvor polja se smanjuje za 1 J.)

Ako ostane vremena do kraja sata, učenicima još možemo zadati isti zadatak, ali za česticu negativnog naboja.

PLAN PLOČE

Napon



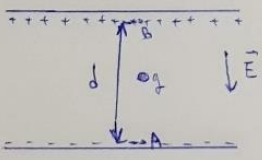
i) podizanje utega na visinu h
 $W = F \cdot s = F \cdot h = mgh$
 $\Delta E_g = mgh$

ii) puštanje utega \rightarrow visine h
 $\Delta E_g = -mgh$

$\Delta E_{\text{pot}} = gEd$
 $g \rightarrow$ svojstvo čestice
 $Ed \rightarrow$ svojstva prostora

- napon: $U_{ab} = \frac{\Delta E_{\text{pot}}}{q}$

$[V = \frac{J}{C}]$
 $\Delta E_{\text{pot}} = U_{ab} q$
 $1eV = 1V \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C = 1,6 \cdot 10^{-19} J$
 $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$



i) pomikamo $+q$ od točke A do točke B
 $W = F \cdot d = gEd$
 $\Delta E_{\text{pot}} = gEd$

ii) puštanje $+q$ da se giba it točke B
 $\Delta E_{\text{pot}} = -gEd$

Nastavna priprema - slika 2: Plan ploče

8. Zaključak

Električna vozila tek postaju sve popularnija, a napretkom tehnologije možemo očekivati nastavak tog trenda. U prošlosti su električna vozila izgubila bitku protiv vozila koja koriste fosilna goriva, no u to vrijeme je bila niža cijena goriva, nije postojala globalna ekološka svijet, a zbog tadašnje tehnologije, razlike u performansama su bile puno izraženije nego danas. Tako se današnji električni automobili po pitanju performansi mogu uspoređivati s automobilima s motorom s unutarnjim izgaranjem, a najveće ubrzanje iz mirovanja do 100 km/h trenutno ima upravo električni automobil. Osim što se mogu mjeriti po pitanju brzine s vozilima koja izgaraju benzin i dizelska goriva, novija električna vozila se mogu uspoređivati i po pitanju dometa – određeni modeli Tesle imaju domet i preko 500 km, dok već spomenuti Hyundai koji koristi gorivu ćeliju za izvor energiju postiže i do 800 km. Pritom u slučaju automobila s gorivim ćelijama postoji i mogućnost brzog nadopunjavanja goriva, tako da ne zaostaju ni po tom pitanju.

Dakle, možemo zaključiti da električna vozila već u trenutnom stanju mogu zadovoljiti potrebe većine korisnika, budući da ne zaostaju puno ili uopće po pitanju najvažnijih parametara. Daljnjim napretkom baterija, možemo očekivati da će se razlike sve više smanjivati, a u radu je pokazana i istraživanje u kojem baterija nakon velikog broja ciklusa pokazuje viši specifični kapacitet nego u 2. ciklusu,

Razvoj i kupovinu električnih automobila potiču i vlade mnogih država i doneseni su mnogi programi poticaja koji nude subvenciju ili druge olakšice kod kupovine takve vrste automobila. Sve to uzrokuje relativno brz porast električnih automobila na globalnoj razini, od 2013. kada ih nije bilo ni pola milijuna do 2017. kada je broj električnih vozila u svijetu prešao brojku od 3 milijuna, a EV30@30 projekt kao cilj ima da 2030. godine 30% ukupnih vozila u svijetu budu električna vozila.

Konačno, električna vozila su bitna ne samo zbog tehnološkog napretka, već i zbog očuvanja okoliša te je svakako pozitivno što ćemo sve više susretati takav tip automobila u bliskoj budućnosti.

Literatura

- [1] Linden, D.; Reddy, T.B. Handbook of Batteries. 3rd ed. McGraw – Hill, 2001.
- [2] Ehsani, M.; Gao, Y.; Emadi, A. Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design. 1st ed. CRC Press, 2005.
- [3] Kiehne, H.A. Battery Technology Handbook. 2nd ed. Marcel Dekker Inc., 2003.
- [4] Rubenstein, J. M. Making and Selling Cars: Innovation and Change in the U.S. Automotive industry. 1st ed. The Johns Hopkins University Press, 2001.
- [5] Larminie, J.; Lowry, J. Electric vehicle technology explained. 2nd ed. Wiley, 2012.
- [6] Husain, I. Electric and Hybrid Vehicles: Design Fundamentals. 1st ed. CRC Press, 2003.
- [7] Jiang, J.; Zhang, C. Fundamentals and Applications of Lithium – ion Batteries in Electric Drive Vehicles. Wiley, 2015.
- [8] Chan, C.C.; Chau, K.T. Modern Electric Vehicle Technology. 1st ed. Oxford University Press, 2001.
- [9] Scrosati, B.; Garche, J.; Tillmetz, W. Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles. 1st ed. Woodhead Publishing, 2015.
- [10] Dell, R.M.; Rand, D.A.J. Understanding Batteries. 1st ed. RSC Paperbacks, 2001.
- [11] Julien, C.; Mauger, A.; Vijh, A.; Zaghbi, K. Lithium Batteries: Science and Technology. 1st ed. Springer, 2016.
- [12] Aifantis, K.E.; Hackney, S.A.; Kumar, R.V. High Energy Density Lithium Batteries. 1st ed. Wiley – VCH, 2010.
- [13] Ozawa, K. Lithium Ion Rechargeable Batteries. 1st ed. Wiley – VCH, 2009.
- [14] Nazri, G.A.; Pistoia G. Lithium batteries: Science and Technology. 1st ed. Springer, 2009.
- [15] Yoshio, M.; Brodd, R.J.; Kozawa, A. Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies. 1st ed. Springer, 2009.
- [16] Korthauer, R. Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. 1st ed. Springer, 2013.
- [17] Metikoš – Huković, M. Elektrokemija. Interni udžbenik. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2000.

- [18] International Energy Agency (IEA) 2017, *Global EV Outlook 2018*,
<https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/globalevoutlook2018.pdf>, 20.8.2018.
- [19] Overview of Greenhouse Gases, EPA, <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide>, 10.9.2018.
- [20] Camille Alphonse Faure (1840 – 1898), (08.05.2014.), UPS Battery Center,
<https://www.upsbatterycenter.com/blog/camille-alphonse-faure-1840-1898>, 6.8.2018.
- [21] Tama Electric Car (1947 : E4S-47-1), Nissan, https://www.nissan-global.com/EN/HERITAGE/tama_electric.html, 10.8.2018.
- [22] History, CARB, <https://ww2.arb.ca.gov/about/history>, 10.8.2018.
- [23] The Lunar Roving Vehicle – Historical Perspective, NSS,
<http://space.nss.org/media/Lunar-Bases-conference-2-706-Lunar-Roving-Vehicle.pdf>,
12.8.2018.
- [24] Oil Embargo, 1973–1974, Office Of The Historian,
<https://history.state.gov/milestones/1969-1976/oil-embargo>, 12.8. 2018.
- [25] Top 6 Plug-In Hybrids Ranked By Electric Range, (3.6.2018.), Insideevs,
<https://insideevs.com/top-6-electric-range-phev>, 12.8.2018.
- [26] KEMIJSKE REAKCIJE, REDOKS REAKCIJE, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
http://zoak.fkit.hr/nastava/pred_oiak/Seminar%2004.,%20Kemijske%20reakcije,%20REDOKS%20reakcije.pdf, 15.8.2018.
- [27] Model S Specifications, Tesla, <https://www.tesla.com/support/model-s-specifications>,
17.8.2018.
- [28] Model X specifications, Tesla, <https://www.tesla.com/support/model-x-specifications>,
17.8.2018.
- [29] C_Two, Rimac – Automobili, http://www.rimac-automobili.com/en/hypercars/c_two/,
17.8.2018.
- [30] 3.3. POVRŠINSKE METODE, Metode pripreme i karakterizacije materijala,
<http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf>, 3.9.2018.
- [31] Mercedes – Benz Necar 1., Mercedes – Benz, <https://www.mercedes-benz.com/en/mercedes-benz/classic/museum/mercedes-benz-necar-1/>, 19.8.2018.

- [32] About Nexo, Hyundai, <https://www.hyundai.com.au/why-hyundai/design-and-innovation/fuel-cell>, 19.8.2018.
- [33] Fuel Cell Technologies Market Report 2016, U.S. Department Of Energy, https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/10/f37/fcto_2016_market_report.pdf, 19.8.2018.
- [34] Hydrogen, (7.8.2018.), IEA, <http://www.iea.org/tcep/energyintegration/hydrogen/>, 20.8.2018.
- [35] Erjavec, J. Hybrid, Electric and Fuel – Cell Vehicles. 2nd ed. Delmar Cengage Learning, 2013.
- [36] Young, H.D.; Freedman, R.A. University Physics with Modern Physics. 14th ed. Pearson, 2015.
- [37] Labor, J. Fizika 2, udžbenik za 2. razred gimnazije. 4. izdanje, Zagreb: Alfa , 2008.
- [38] Horvat, D.; Hrupec, D. Fizika 2. Pojmovi i koncepti, udžbenik za 2. razred gimnazija. Zagreb: Neodidacta, 2010.
- [39] Electric Vehicle Waves of History: Lessons Learned about Market Deployment of Electric Vehicles, IntechOpen, <https://www.intechopen.com/books/electric-vehicles-the-benefits-and-barriers/plug-in-electric-vehicles-a-century-later-historical-lessons-on-what-is-different-what-is-not->, 4.8.2018.
- [40] Anderson, C.D.; Anderson, J. Electric and Hybrid Cars: A History. 2nd ed. McFarland, 2010.
- [41] Burton, N. A History of Electric Cars. 1st ed. The Crowood Press, 2013.
- [42] The worldwide battery market 2011 – 2025, http://www.kigeit.org.pl/FTP/PRCIP/Literatura/063_The_worldwide_battery_market_2011_2025.pdf, 16.8.2018.
- [43] Daniel, C.; Besenhard, J.O. Handbook of Battery Materials. 2nd ed. Wiley – VCH, 2011.
- [44] Sequeira, C.; Santos, D. Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications. 1st ed. Woodhead Publishing, 2010.
- [45] Park, J. Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries. 1st ed. Wiley – VCH, 2012.
- [46] X-ray diffraction, Rigaku, <https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>, 7.9.2018.

- [47] Planinić, M. Interaktivni načini poučavanja fizike. // Deveti hrvatski simpozij o nastavi fizike: Interaktivna nastava fizike, Zbornik radova / uredila Pećina, Planinka. Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2009. Str. 17-23.
- [48] Bijelić, M. Sinteza i strukturne značajke spinelnih nanomaterijala tipa AMn_2O_4 (A = Co, Zn, Ni, Cd, Cu). Doktorski rad. Zagreb: Prirodoslovno – matematički fakultet, 2016.